



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

보건학석사학위논문

채소류의 잔류생장조절제 모니터링 및
위해성평가

Monitoring and Risk Assessment of Plant
growth regulator Residues in Vegetables

2016년 2월

서울대학교 보건대학원
보건학과 보건영양학전공
최 부 철

채소류의 잔류생장조절제 모니터링 및
위해성평가

Monitoring and Risk Assessment of Plant
growth regulator Residues in Vegetables

지도교수 정호지

이 논문을 보건학 석사학위논문으로 제출함
2015 년 11월

서울대학교 보건대학원
보건학과 보건영양학전공
최 부 철

최부철의 보건학 석사학위논문을 인준함
2015년 12월

위 원 장	<u>조 성 일 (인)</u>
부위원장	<u>조 경 덕 (인)</u>
위 원	<u>정 호 지 (인)</u>

국 문 초 록

연구목적 : 이 연구는 국내에서 쌈채소류에 주로 사용되는 농약 중 살균제와 생장조절제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸의 잔류량을 조사하고 위해성을 평가하였다.

연구방법 : 2011년 6월부터 12월까지 국내최대 도매시장인 가락농수산물 도매시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되고 있는 농산물 중 겨자채 93건, 근대(적근대 포함) 245건, 엇갈이배추 162건 등 총 500건에 대하여 잔류농약을 분석하였다. 채소별 섭취량은 2011년도 국민건강영양조사를 이용하여 산출하였으며, 농약의 잔류량(평균잔류농도와 잔류허용치 초과농도)과 채소별 섭취량(평균섭취량과 극단섭취량)을 이용하여 계산한 농약의 1일추정섭취량(EDI)을 1일섭취허용량(ADI)과 비교하여 위해성(%ADI)을 평가하였다.

연구결과 : 농약별 정량한계는 디니코나졸 0.003 mg/kg, 파클로부트라졸 0.008 mg/kg, 유니코나졸 0.008 ~ 0.013 mg/kg으로 나타났고, 회수율은 80.0 ~ 110.0 % 였다. 조사한 시료 중에서 디니코나졸 7건, 파클로부트라졸 7 건, 유니코나졸 42건이 검출되었으며 잔류농도는 각각 0.145 ~ 1.318 mg/kg, 0.100 ~ 1.002 mg/kg, 0.088 ~ 17.9 mg/kg 였다. 유니코나졸은 EPA(Environmental Protection Agency)에서 설정한 잔류허용기준인 0.01 mg/kg과 비교하면 42건 모두 기준을 초과한 것으로 나타났다. 평균잔류농도와 채소의 평균섭취량을 곱하여 구한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.027 ~ 0.068, 유니코나졸의 %ADI는 0.215 ~ 2.525로 나타났고,

극단섭취량(95 % tile)에 대한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.152 ~ 0.392, 유니코나졸의 %ADI는 1.102 ~ 14.491 이었다. 이는 모두 100 %ADI보다 작은 수치로 만성 독성 위험은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 잔류허용치(MRL, maximum residue level) 넘는 채소를 섭취한 사람에 대해 %ADI를 구한 결과, 유니코나졸이 잔류한 3종 채소를 섭취한 사람의 경우 100 %ADI를 넘는 건이 있었고, 특히 근대를 섭취한 극단섭취자에게는 최대 565.2 %ADI를 나타내었다.

결론 : 2011년 6월부터 12월까지 서울지역에 유통되는 쌈채소류에서 생장 조절제 및 살균제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸 잔류농도를 조사한 결과, 56건에서 잔류농약이 검출되었고, 유니코나졸은 검출 42건이 모두 EPA기준을 초과하였다. 3종 농약의 평균잔류농도를 이용한 %ADI에서는 위해성이 낮아보이나, 잔류허용치 초과농도의 채소를 섭취한 경우에는 일부농약에서 100 %ADI를 넘는 건이 있었고, 특히 극단섭취자는 최대 535.2 %ADI를 보여 위해가능성이 있는 것으로 보인다.

주요어: 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸, 채소류, 잔류농약, 1일섭취허용량

학 번 : 2009-22004

목 차

I. 서 론	1
II. 재료 및 방법	
1. 재료 및 분석대상 농약	4
2. 시약 및 기기	4
3. 분석방법	5
4. 검출한계와 정량한계	6
5. 검량선과 회수율	6
6. 1일추정섭취량 산출 및 위해성평가 방법	6
7. 통계분석	7
III. 결 과	
1. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)	8
2. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)··	8
3. 잔류농약 측정결과	8
4. 채소류 섭취량	10
5. 농약별 1일 추정섭취량과 위해성평가	10
IV. 결론 및 고찰	12
V. 참고 문헌	16
ABSTRACT	37

표 목 차

Table 1. Analytical conditions of ECD for diniconazole, uniconazole.

Table 2. Analytical conditions of NPD for paclobutrazole, uniconazole.

Table 3. Analytical conditions of MSD for diniconazole, paclobutrazole, uniconazole.

Table 4. Recoveries of 3 pesticides spiked in mustard green, chard and korean cabbage and limit of quantification(LOQ).

Table 5. Pesticides residues of mustard green, chard and korean cabbage(mg/kg) & ADI.

Table 6. Information of pesticides.

Table 7. %ADI of average residual pesticides.

Table 8. %ADI of pesticides over MRLs (for average intake).

Table 9. %ADI of pesticide over MRLs (for 95 % tile intake).

그림목차

Figure 1. Calibration curve of diniconazole by ECD.

Figure 2. Calibration curve of paclobutrazole by NPD.

Figure 3. Calibration curve of uniconazole by NPD.

Figure 4. Chromatogram of diniconazole.

Figure 5. Chromatogram of paclobutrazole.

Figure 6. Chromatogram of uniconazole.

Figure 7. Percentage of detected pesticides in each agricultural products(mustard green, chard, korean cabbage).

Figure 8. Number of detectable samples for each pesticide.

I. 서 론

인간이 살아가는데 식품은 매우 중요하다. 그 중에서도 농산물은 식품의 근원이라 할 수 있으며, 안정적인 생산과 공급뿐 아니라 안전성도 확보되어야 한다(1). 일생동안 섭취하는 농산물이 각종 유해물질에 오염되어 있다면 건강상의 위해가 될 수 있다(2). 많은 연구들에 의하면 과일 및 채소류의 섭취는 건강과 밀접한 연관성이 있으며, 섭취량이 증가할수록 심혈관질환, 암 등의 발병률과 이로 인한 사망률이 감소하는 것으로 알려져 있다. 2005년 국민건강영양조사에 의하면 한국인의 식물성식품 섭취량은 1,012.8 g/day이었고, 그 중 채소류의 섭취량은 327 g/day로 곡류와 함께 높은 비중을 차지하였다(3). 이렇게 섭취량이 높은 채소류가 농약에 오염되어 있다면 인체의 노출량과 위해가능성이 높아질 수밖에 없다.

농약은 살충제, 살균제, 생장조절제 등 용도에 따라 다양하게 사용되는데, 독성으로 인해 농산물 중에 잔류하는 양과 인체에 대한 독성, 환경에 대한 영향 등 안전성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 국내에서는 1968년 잔류농약 모니터링을 시작으로 2014년 현재 총 425종의 농약성분에 대해 농산물의 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있고(4-5), 정부차원의 적극적인 감시로 2001년 1.4% 였던 잔류농약 부적합률은 2002년 1.3%, 2003년 1.4%, 2004년 1.5%, 2005년 1.5%, 2006년 1.1%, 2007년 2.1%로 지속적으로 1% 이상을 유지하다가 2008년 0.1%, 2009년 0.6%, 2011년 0.3%, 2012년 0.3%로 부적합률의 감소를 보였다(6). 정부의 이러한 노력에도 불구하고 일부 농가의 오남용 가능성은 존재하며, 국내에 등록되지 않은 농약을 불법적으로 사용하는 사례도 있었으므로 지속적인 감시가 필요하다.

농산물은 평생동안 매일 꾸준히 섭취하기 때문에 검출빈도와 잔류량이 높

아질수록 만성독성의 문제를 야기할 수 있다(7). 생장조절제는 적은 양으로 식물의 생장과 발육조절이 가능한 유기합성물질로서(8), 국내에서 생장조절제로 사용하는 농약 중 채소류에서 주로 검출되는 농약으로는 디니코나졸과 파클로부트라졸, 유니코나졸이 있다. 이들은 모두 triazole계 농약으로 생장억제효과가 뛰어나고 살균제의 효과도 있다(9-10). 세 농약 중 디니코나졸과 파클로부트라졸은 2011년 당시 국내에 사용이 등록된 농약으로 관리대상이었고, 유니코나졸은 국내 미등록 농약으로 사용이 허용되지 않은 상태였다.

디니코나졸은 분자량 326.2 g이고 분자식 $C_{15}H_{18}Cl_2N_3O$ 이며, 유럽과 한국에서 ADI(일일섭취허용량, acceptable daily intake)가 0.02 mg/kg bw/day로 설정되어있고, WHO(세계보건기구, World Health Organization)와 EPA(미국환경보호청, Environmental Protection Agency)에서 class3로 지정되어있으며, 유전독성은 없고, 랫드 2년 만성독성/발암성 병합시험 결과 도출된 NOAEL값은 0.71 mg/kg bw/day이다(11). 파클로부트라졸(Pacllobutrazole(1-tert-butyl-2-(p-chlorobenzyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol))은 분자량 293.8 g이고 분자식 $C_{15}H_{20}ClN_3O$ 이며, 일본에서 ADI가 0.02 mg/kg bw/day, 유럽에서는 0.022 mg/kg bw/day로 설정되어있고, WHO와 EPA에서 class3와 class4로 각각 지정되어있으며, 마우스를 이용한 2년 발암성시험에서 발암성은 인정되지 않았고, 랫드를 이용한 생식독성시험에서는 번식능에 대한 영향이 인정되지 않았다. 유전독성시험 결과 유전독성은 없으며, 랫드를 이용하여 실시한 2년 만성독성/발암성 병합시험 결과로 도출된 NOAEL값은 2.0 mg/kg bw/day이다(11). 유니코나졸(Uniconazole((E)-(RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol))은 분자량 291.8 g이고 분자식 $C_{15}H_{18}ClN_3O$ 이며, 일본에서 ADI가 0.016 mg/kg bw/day로 설정되어있고, WHO와 EPA

에서 class3로 지정되어있다(11). 유니코나졸의 효능으로는 식물의 줄기 신장을 억제하는 효과가 있고, 꽃의 발육에 도움을 주며, 엽의 신장보다는 엽육을 두텁게 하여 생육에 불량한 환경을 극복하는데 도움을 준다(12-13). 각 농약의 ADI값은 독성자료 검토 결과와 랫드를 이용한 2년 만성독성/발암성 병합시험에서 나온 NOAEL값에 안전계수를 적용하여 설정되었다(11).

본 연구는 가락시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되는 채소류에 존재하는 잔류농약 중 생장조절제와 살균제로 쓰이는 3종 농약(디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸)의 잔류실태를 조사하였으며, 2011년 국민건강영양조사 자료의 채소섭취량과 농약의 잔류농도를 이용하여 농약의 1일 섭취량을 추정하여 위해성을 평가하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 분석대상 농약

2011년 6월부터 12월까지 국내 최대 도매시장인 가락농수산물도매시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되고 있는 농산물을 대상으로 3종 농약의 잔류량을 분석하였다. 분석대상 농약은 2010년 모니터링 결과 쌈채소류에서 주로 검출되었던 농약 중에서 생장조절제와 살균제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸과 2011년 하반기 당시에 국내미등록 농약이었음에도 일부채소에서 집중적으로 검출되었던 유니코나졸이었다. 3종 농약의 잔류량을 분석한 결과, 농약이 검출된 채소류는 겨자채 93건, 근대(적근대 포함) 245건, 엇갈이배추 162건 등 총 500건이었으며, 위해성평가는 3종 농약이 검출된 겨자채, 근대, 엇갈이배추를 대상으로 실시하였다.

2. 시약 및 기기

디니코나졸과 파클로부트라졸의 농약 표준품은 Dr. Ethrenstorfer GmbH(Ausborg, German)를 사용하였고, 유니코나졸의 표준품은 Waco Pure Chemical Industries(Japan)을 사용하였으며, 유기용매는 J.T. Baker Chemical Co.(Philipsburg, NJ, USA)의 잔류농약분석용(순도 99 % 이상)을 사용하였다. Stock solution 은 acetone:hexane(2:8; v/v)에 120 mg/L 농도 (working solution)로 만들어 보관하였고, 이를 적정농도로 희석하여 검출한계와 정량한계 및 회수율 실험에 사용하였다. 전처리장비로는 분쇄기 (Blixer 5-plus, Robot-Coupe, Burgendy, France)와 균질기 (Omni Macro Homogenizer, Omni International, Kennesaw, USA)를 사용하였고, 분석기기로는 GC-NPD(7890A-Bios bead, Agilent Technologies, Santa Clara, CA,

USA) with 7693 Autosampler와 GC- μ ECD(7890A, Agilent Technologies, USA) with 7693 Autosampler를 사용하였으며, 정성 확인을 위해 GC/MSD(6890, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다.

3. 분석방법

농약의 분석방법은 단성분 분석법과 다성분 동시분석법으로 나뉜다. 다성분 동시분석법은 단성분 분석법에 비해 짧은 시간내에 다성분 농약을 검출하는데 효율적이므로, 대다수의 농약분석법에 대한 연구는 단성분 분석법보다는 다성분 동시분석법을 사용하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 시료전처리 방법 및 분석조건은 식품공전(15) 중 잔류농약시험법과 Lee 등(16)의 동시 다성분 분석법을 동시에 이용하였다.

전처리과정은 다음과 같다. 먼저 분쇄기로 분쇄한 농산물 50 g을 Macro Chamber assembly 병에 칭량하였고, 아세토니트릴 100 mL을 넣은 후 균질기로 2분간 3,800 rpm에서 균질혼합하고, 혼합액은 염화나트륨 10 g을 넣은 사각병(200 mL NW Milk Dilution bottle)에 여지를 이용하여 여과한 후, 1분간 진탕하여 섞었다. 30분간 정치하여 아세토니트릴과 물층을 분리하고 상층액(아세토니트릴) 10 mL을 취하여 40℃ 수욕상에서 증발 농축하였고, 20 % 아세톤 함유 헥산 7 mL에 재용해시켜 정제하였다. 정제과정은 Florisil 카트리지를 20 % 아세톤 함유 헥산으로 미리 활성화시킨 다음 앞서 재용해한 용액 7 mL를 초당 1~2방울 속도로 용출시켜 시험관에 모으고, 질소가스로 증발 농축한 후, 20 % 아세톤 함유 헥산 2.5 mL로 용해하여 시험용액으로 하였다. 시험용액은 GC-NPD, GC-ECD, GC-MSD로 분석하였으며 기기별 분석조건은 Table 1-3과 같다.

4. 검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)

3종 농약의 LOD(mg/L)와 LOQ(mg/L)를 구하는 실험은 working solution을 acetone:hexane(2:8; v/v)으로 희석하여 각각 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 농도로 조제하여 각 농도별로 3회 반복하여 측정된 후 International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human use(ICH)에서 제시한 Q2B guideline의 Text and Methodology(Q2R1)에 따라 각 농도에 따른 기울기와 절편과 절편의 표준편차를 이용하여 측정하였다(17).

5. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)

검량선은 3종 농약의 working solution을 acetone:hexane(2:8; v/v)으로 희석하여 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 농도로 조제하고, 농도별 피크의 면적을 이용하여 단순 선형회귀곡선 형태로 작성하였으며, 작성된 검량선의 r^2 값이 0.99이상인 경우 검량선으로 사용하였다. 회수율은 농약이 검출되지 않은 겨자채, 근대, 엇갈이배추를 시료 전처리방법과 동일하게 분쇄하여 50 g을 정확히 칭량하고, 3종 농약의 working solution을 첨가하여 시료의 분석방법과 동일하게 처리되 최종농도가 검량선과 동일한 농도인 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 가 되도록 첨가하였으며 이를 3회 반복처리하여 측정하였다.

6. 1일추정섭취량 산출 및 위해성평가 방법

농약의 1일 추정섭취량(EDI, estimated daily intake)은 채소에 잔류하는 농약의 잔류량과 채소별 1일섭취량을 곱한후 몸무게로 나누어 산출하였다.

Estimated Daily Intake(mg/kg body weight/day/person) = [(Pesticide Average Conc.(mg/kg)) × (Daily Vegetable Intake(kg/day/person))/Body Weight(kg)].

채소류의 1일 섭취량은 질병관리본부에서 2011년에 실시한 국민건강영양조사 제5기 2차년도 자료를 활용하여 추정하였다. 이 연구에서는 채소별 1일 평균섭취량과 극단섭취량(95th percentile)을 잔류농약의 농도와 곱하여 농약의 1일 추정섭취량을 구하고, 이를 ADI와 비교한 %ADI를 산출하여 위해성을 평가하였다. 단 실제로 채소류를 섭취하는 경우의 위해성을 평가하기 위하여 모든 국민을 대상으로 하는 자료가 아닌 실제 섭취자의 섭취량을 사용하였으며(18-19), 농약의 잔류량은 평균잔류량과 잔류허용치를 초과한 잔류량으로 나누어 계산하였다. 인체노출량 계산에 사용된 몸무게는 산업자원부 기술표준원에서 제공하는 자료를 이용하였는데, 19~65세 한국인 성인의 평균 몸무게는 남자가 69.6 kg, 여자가 56.4 kg 이었고, 본 연구에서는 평균 몸무게인 63.0 kg을 적용하였다(20). ADI는 식품의약품안전처(Ministry of Food and Drug Safety, MFDS)에서 제공하는 잔류농약 데이터베이스에 등록된 자료를 사용하였다(11). EDI를 ADI와 비교하여 %ADI로 나타내고, 그 결과가 100 %ADI 이하인 경우 채소 섭취로 인한 위해도는 안전하다고 보았으며, 100 %ADI를 초과하는 경우에는 건강상 위해 발생가능성이 있다고 보았다. 그러나 %ADI의 대소가 위해도의 정도를 의미하는 것은 아니다(21).

$$\%ADI = (EDI/ADI) \times 100$$

7. 통계분석

2011년도 국민건강영양조사 제5기 2차년도에서 채소별 1일섭취량의 산출은 IBM SPSS 22.0 프로그램을 사용하였다.

III. 결 과

1. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)

Q2B guideline에 따라 측정한 각 농약의 검출한계(LOD)는 디니코나졸 0.001 mg/kg, 파클로부트라졸 0.003 mg/kg, 유니코나졸 0.004 mg/kg(NPD) 및 0.003 mg/kg(ECD)이었고, 정량한계(LOQ)는 디니코나졸 0.003 mg/kg, 파클로부트라졸 0.008 mg/kg, 유니코나졸 0.013 mg/kg(NPD) 및 0.008 mg/kg(ECD)이었다.

2. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)

각 농약의 검량선은 Fig 1 - Fig 3 과 같으며, r^2 값은 디니코나졸이 0.99932, 파클로부트라졸은 0.99980, 유니코나졸 0.99899로 양호한 결과를 보였다.

각 농약의 회수율은 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸 모두 80.0 ~ 110.0 % 였으며, 겨자채와 근대, 엇갈이배추에서의 크로마토그램은 Fig 4 ~ Fig 6과 같다. 시료의 잔류농약 측정시 검량선과 회수율의 범위를 벗어난 경우에는 시료의 검액을 단계적으로 희석하여 시료의 잔류농약 농도가 검량선과 회수율의 범위내에 들어오도록 조정하여 측정하였다.

3. 잔류농약 측정결과

채소류 3종 500건에 대해 3종 농약의 잔류량을 측정한 결과 디니코나졸이 7건, 파클로부트라졸이 7건, 유니코나졸이 42건 검출되었으며, 검출농도는 디니코나졸 0.145 ~ 1.318 mg/kg, 파클로부트라졸 0.100 ~ 1.002 mg/kg, 유니코나졸 0.088 ~ 17.9 mg/kg 이었다. 품목별로 농약의 검출률을 살펴보

면 Fig 7에서 보는 바와 같이 겨자채 93건에서 유니코나졸이 35회 검출되어 37.6%, 디니코나졸이 2회 검출되어 2.2%, 파클로부트라졸은 5회 검출로 5.4%였고, 근대 245건에서 유니코나졸이 5회 검출되어 2.0%, 디니코나졸이 2회 검출 0.8%, 파클로부트라졸은 1회 검출로 0.4%였고, 엇갈이배추 162건에서 유니코나졸이 2회 검출되어 1.2%, 디니코나졸이 3회 검출 1.9%, 파클로부트라졸은 1회 검출로 0.6%로 나타났다. 이와 같은 검출률을 살펴볼 때 다른 작물들에 비해 겨자채에서 유니코나졸과 파클로부트라졸이 높은 빈도로 사용됨을 알 수 있다.

검출 평균농도에서도 디니코나졸 0.667 mg/kg, 파클로부트라졸 0.389 mg/kg 인데 비해 유니코나졸은 3.388 mg/kg로 높은 농도를 보여 사용빈도 뿐 아니라 사용농도도 높음을 알 수 있는데, Fig 8에서 나타나듯이 파클로부트라졸과 디니코나졸은 검출농도가 대체로 1.0 mg/kg 미만이고 5.0 mg/kg을 넘지 않았으나, 유니코나졸은 1.0 mg/kg 이상 5.0 mg/kg 미만이 16건, 5.0 mg/kg 이상 10.0 mg/kg 미만이 6건, 10.0 mg/kg을 넘는 경우도 5건으로 나타났다. 이는 엽채류에서 디니코나졸과 파클로부트라졸의 잔류허용농도가 0.05 mg/kg인 점을 감안하면 0.05 mg/kg의 100배 이상 농도인 5.0 mg/kg을 넘는 경우가 27건으로 나타나 유니코나졸의 남용이 심각함을 알 수 있다. 더구나 EPA에서 설정한 유니코나졸의 잔류허용기준인 0.01 mg/kg과 비교하면 검출건수인 42건 모두에서 EPA의 기준을 초과한 것으로 나타났다. 이렇게 겨자채에서 유니코나졸과 파클로부트라졸이 많이 검출되는 이유는 이 두 농약이 생장조절제로 사용되기 때문에 쌈채소의 과도한 성장을 방지하여, 상품성이 높은 손바닥만한 크기로 작물을 재배할 수 있기 때문이다. 더구나 유니코나졸은 2012년 1월까지 국내 미등록 농약으로 관리의 사각지대에 놓여있어 과도하게 사용되었을 것으로 추정된다. 채소별 3종 농약의 검출농도는 Table 5와 같다.

4. 채소류 섭취량

2011년에 실시한 국민건강영양조사 제5기 2차년도 자료를 활용하여 근대, 얼갈이배추, 겨자채의 섭취량을 추정하였으며, 전체 섭취자의 1일평균 섭취량과 극단섭취자(95th percentile)의 1일평균섭취량으로 나누어 추정하였다. 3종 채소는 쌈채소나 곁절이로 사용되므로 데치거나 조리하지 않은 날것으로 섭취한 양만을 산출하였으며(Table 7), 그 결과 전체 섭취자의 1일평균섭취량은 근대가 56.5 g, 얼갈이배추 36.7 g, 겨자채 25.3 g이었고, 극단섭취자(95th percentile)의 1일평균섭취량은 근대 318.3 g, 얼갈이배추 188.2 g, 겨자채 145.2 g이었다.

5. 농약별 1일추정섭취량과 위해성평가

채소류섭취에 따른 농약의 1일추정섭취량의 계산식은 $\text{Estimated Daily Intake}(\text{mg/kg body weight/day/person}) = [(\text{Pesticide Average Conc.}(\text{mg/kg})) \times (\text{Daily Vegetable Intake}(\text{kg/day/person}))/\text{Body Weight}(\text{kg})]$ 이며, 성인 1인 63 kg을 기준으로 노출량을 산출하였다. 1일추정섭취량 산출에 사용된 농약별 평균잔류농도는 불검출의 경우를 LOD의 1/2로 적용하여 계산하였으며, 농약별 평균잔류농도를 평균섭취량 또는 극단섭취량(95 % tile)과 각각 곱한 후 성인 1인 평균체중 63 kg으로 나누었다. 그 결과로 도출된 채소류 평균소비자의 디니코나졸 1일추정섭취량은 5.3 ~ 6.9 ng/kg bw/person, 파클로부트라졸 1일추정섭취량은 2.6 ~ 6.8 ng/kg bw/person, 유니코나졸 1일추정섭취량은 34.4 ~ 404 ng/kg bw/person로 나타났으며, 극단섭취자(95 % tile)의 경우 디니코나졸 1일추정섭취량은 30.3 ~ 36.9 ng/kg bw/person, 파클로부트라졸 1일추정섭취량은 15.2 ~ 39.2 ng/kg bw/person, 유니코나졸 1일추정섭취량은 176 ~ 2,320 ng/kg bw/person로 나타났다. 이를 ADI와 비교해보면 디니코나졸과 파클로부트라졸의 평균잔

류농도와 평균채소섭취자를 이용해 구한 %ADI는 0.027 ~ 0.068 수준이며, 평균잔류농도와 극단섭취량을 이용해 구한 %ADI는 0.152 ~ 0.392로 모두 1 %ADI에도 못미치는 미미한 수준이다. 유니코나졸의 평균잔류농도와 평균섭취량을 이용해 구한 결과는 근대가 0.9 %ADI, 엇갈이배추가 0.2 %ADI, 겨자채가 2.5 %ADI로 나타났고, 유니코나졸 평균잔류농도와 극단섭취량을 이용해 구한 결과는 근대가 5.1 %ADI, 엇갈이배추가 1.1 %ADI, 겨자채가 14.4 %ADI를 나타내어 디니코나졸이나 파클로부트라졸에 비해 10~50배 정도 높은 경향을 보였다. 그러나 농약의 평균잔류농도를 이용하여 계산한 1일추정섭취량에서는 3종 농약 모두 ADI를 넘지않았다(Table 7). 잔류허용치(MRL)을 넘어서는 경우에는 case by case로 평가하는 것이 바람직하므로(22) 잔류허용치를 넘어서 검출된 3종농약에 대해 잔류농도별로 %ADI를 계산하였다(Table 8-9). 파클로부트라졸의 잔류허용치 초과 잔류량과 평균채소섭취량을 이용해 구한 결과 5.8 %ADI, 극단섭취량에서 29.9 %ADI가 최대였고, 디니코나졸의 잔류허용치 초과 잔류량과 평균섭취량을 이용해 구한 결과는 4.2 %ADI, 극단섭취자에서 21.9 %ADI가 최대치를 보였으며 모두 100 %ADI 이하로 나타났다. 그러나 유니코나졸은 잔류허용치 초과 잔류량과 평균섭취량을 이용해 구한 경우 근대 1건이 100.3 %ADI를 보였고, 잔류허용치 초과 잔류량과 극단섭취량을 이용해 구했을 경우에는 겨자채 잔류농도 7.0 mg/kg 이상에서 100 %ADI를 넘었으며 최대 170.1 %ADI, 근대 잔류농도 8.315 mg/kg에서 262.5 %ADI를 보였고 최대 565.2 %ADI를 나타냈으며, 엇갈이배추는 잔류농도 5.814 mg/kg에서 108.5 %ADI를 보였다. 이처럼 잔류농도를 초과한 채소를 섭취한 사람에 대해 구한 %ADI에서는 유니코나졸이 3종 채소 모두에서 100 %ADI를 넘는경우가 발생하였다.

IV. 결론 및 고찰

서울강남지역 대형마트 및 백화점과 국내최대 도매시장인 가락농수산물 도매시장에서 유통되는 쌈채소류에 대해, 2011년 6월부터 12월까지 7개월 동안, 생장조절제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸의 잔류농도를 조사한 결과, 56건에서 잔류농약이 검출되었고, 유니코나졸은 검출 42건이 모두 EPA기준을 초과하였으며, 3종 농약의 평균잔류농도를 이용한 위해성평가에서는 위해가능성이 낮았으나, 잔류허용치를 초과한 농도에 대해 위해성평가를 실시한 결과 극단섭취자는 유니코나졸에 의한 위해가능성이 있는 것으로 확인하였다.

모니터링 결과를 살펴보면 3종 농약의 부적합률이 디니코나졸 1.4%(7건/500건), 파클로부트라졸 1.4%(7건/500건), 유니코나졸 8.4%(42건/500건)으로 나타나 서울지역 유통채소류의 부적합률인 2007년 4.6%, 2008년 2.8%, 2009년 2.1%와, 국외의 유통채소 부적합률인 미국 1.6%, EU 2.8%를 비교해볼 때 디니코나졸과 파클로부트라졸의 부적합률은 유사한 것으로 보인다(27). 그러나 유니코나졸의 부적합률은 8.4%로 12건 당 1건이 부적합에 해당하는 높은 수치이다. 이같은 결과는 2011년 당시 유니코나졸이 국내 미등록농약으로 감시가 이루어지지 않은 기간동안 과도하게 사용된 것이 원인이라 보여지며 정부당국의 감시가 중요함을 알 수 있다. 유니코나졸은 2012년 1월에 잔류허용기준이 설정되었고 정부당국의 감시가 시작되었다.

농약별 잔류농도와 채소의 1일섭취량을 토대로 위해성 평가를 실시하였다. 농약별 평균잔류농도를 1일 평균채소섭취량 및 극단섭취량(95 % tile)과 각각 곱하여 1일추정섭취량을 구하고, 이를 ADI와 비교하여 %ADI로 나타내었다. 농약의 평균잔류농도와 평균채소섭취량을 이용하여 구한 디니

코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.027 ~ 0.068, 유니코나졸의 %ADI는 0.215 ~ 2.525로 나타났고, 평균잔류농도와 극단섭취량(95 % tile)을 이용하여 구한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.152 ~ 0.392, 유니코나졸의 %ADI는 1.102 ~ 14.491 이었다(Table 7). 이는 모두 100 %ADI보다 작은 수치로 만성 독성 위험은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 농약 잔류량이 잔류허용치를 초과한 건에 대해 계산한 결과에서는 유니코나졸이 평균섭취자에서 100.3 %ADI를 보인 경우가 있었고, 극단섭취자에서는 100 %ADI를 넘는 경우가 3종 채소 모두에서 발생하였을 뿐 아니라 근대에서는 최대 565.2 %ADI를 보여 위해가능성이 있어보인다(Table 8-9). 이 같은 결과는 파클로부트라졸이나 디니코나졸에 비해 유니코나졸의 잔류농도가 매우 높고(Figure 8), 근대의 극단섭취량이 많은데서 기인한 것으로 생각된다. 본 연구의 결과를 장 등이 보고한 2007년부터 2009년까지 채소류의 위해성평가 결과인 근대 0.005~0.01 %ADI, 엇갈이배추 0.9~1.8 %ADI, 겨자채 0.0004~0.001 %ADI와 비교하면 상당한 차이를 보인다. 더구나 장 등이 실시한 위해성평가는 검출된 농약 모두를 합산하여 계산한 것이므로 더욱 큰 차이를 보인다고 하겠다(27). 이러한 차이가 나는 이유는 채소류의 잔류농약에 대해 위해성평가를 실시할 때 잔류농약의 평균만을 계산에 이용하고 잔류허용치 이상 검출된 경우를 별도로 계산하지 않았으며, 섭취량 산출시에도 실제로 채소를 섭취하지 않은 사람까지 포함하여 평균섭취량을 산출하는 경우가 많아, 농약의 추정섭취량이 실제 섭취자의 섭취량보다 낮아지기 때문인 것으로 보인다(28-29). 본 연구에서는 잔류허용치 이상으로 검출된 경우와 채소를 실제 섭취한 사람의 평균섭취량을 이용하여 위해성평가를 실시하였으므로, 잔류농약이 검출된 채소를 실제로 섭취한 사람의 위해성을 평가했다고 할 수 있다. 또한 극단섭취자의 섭취량도 이용하였으므로 보다 현실적인 결과가 도출되었으리라 생각한다. 그러나 농약의 검출

물이 2%를 넘지 않으므로 채소섭취자가 지속적으로 잔류농약이 있는 채소를 섭취할 확률은 매우 낮아 보이며 따라서 극단섭취자라 하더라도 계속적으로 농약의 위해성에 노출되었다고 보기는 어렵다. 보건학적 측면에서 볼 때 본 연구는 쌈채소를 실제로 섭취하는 사람의 농약에 의한 위해성을 평가하였고, 그 결과로 특정 농약이 과도하게 사용되지 않는다면 위해성이 낮다는 결론을 얻었다는데 의의가 있다.

그렇다면 100 %ADI를 넘어서 위해가능성이 있는 채소류에 대한 해결책은 없을까? 쌈채소가 속하는 엽채류는 비표면적이 크고 수확주기가 짧아 다른 작물들에 비해 농약이 더 잔류될 수 있을 것이다. 그러나 채소를 일정시간 물에 담가둔 후 흐르는 물에 세척하면 잔류농약은 효과적으로 제거된다(23). 시금치, 근대, 아욱의 잔류농약을 물로 세척할 경우 제거율은 비펜쓰린 58~64%, 프로시미돈 82%, 이미다크로프리트 12~43%, 메타락실 69%, 클로르피리포스 11%로 보고되었고(24), 상추를 흐르는 물로 세척할 경우 제거율은 디메토몰프 68%, 이미다크로프리트 17%, 사이퍼메쓰린 8%로 나타났으며, 물을 받아 세척하는 경우에는 디메토몰프 64%, 이미다크로프리트 17%, 사이퍼메쓰린 7%로 조사되었다. 또한 물을 받아 씻는 것을 2회 이상으로 늘리면 제거율을 2배까지 높일 수 있고, 흐르는 물로 한번 더 세척할 경우 제거율은 더욱 높아질 수 있다(25). 이는 식품의약품안전처의 식품안전정보서비스에서 제시한 일정시간 물에 담가둔 후 흐르는 물에 세척하면 잔류농약은 효과적으로 제거된다는 잔류농약 제거방법과 동일하다(23). 또한 수돗물에 침지후 세척하였을 때 잔류농약의 평균제거율이 43.1%라고 정 등은 보고하고 있다(26). 따라서 채소류를 충분히 세척하여 섭취한다면 위해가능성을 낮출 수 있으며, 특정농약에 대해 2012년 1월부터 시작된 정부당국의 감시가 충분한 효과를 나타내었다면 위해가능성은 더욱 낮아졌을 것으로 생각된다. 또한 본 연구의 후속 연구로 2011년의 성장조

절제 잔류실태와 정부의 감시가 시행된 2012년부터 수년간의 잔류실태를
비교하고 위해성여부를 조사할 필요가 있다고 생각한다.

V. 참고 문헌

1. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries. White paper on the agri-food safety, 2009; 9-10.
2. Lee BH, Kim SY, Cho CH, Chung DK, Chun OK, Kim DO. Estimation of daily per capita intake of total phenolics, total flavonoids, and antioxidant capacities from fruit and vegetable juices in the Korean diet based on the Korea National Health and Nutrition Examination Survey 2008. Korean J Food Sci Technol 2011; 43(4): 475-482.
3. Ministry of Health and Welfare, Korea Health Industry Development Institute. The Third Korea National Health & Nutrition Examination Survey, 2005-Nutrition Survey(III); 2006.
4. Kim HY, Yoon SH, Park HJ, Lee JH, Gwak IS, Moon HS, Song MH, Jang YM, Lee MS, Park JS, Lee KH. Monitoring of residual pesticides in commercial agricultural products in Korea. Korean J Food Sci Technol, 2007; 39(3): 237-245.
5. Lee JK, Woo HD. Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. Food Sci Ind, 2010; 43(2): 2-23.
6. Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Kim HJ, Cho YJ, Jeong JY, Kim MK, Rhee GS. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues for Circulated Agricultural Commodities in Korea-2013. J Appl Biol Chem, 2014; 57(3): 235-242.
7. Kim OH, Park SK, Ha KT, Choi YH, Seung HJ, Kim SJ, Lee KA, Jang JI, Jo HB, Kim MY. Monitoring and risk assessment of pesticide

- residues in vegetables cultivated from different areas of Korea in 2009. Rep Seoul Metrop Gov Res Inst Public Health Environ 2009; 45: 44-65.
8. Plant growth regulator society of America. Plant growth regulator handbook, 1990; p x vii.
9. Gilbertz DA. Chrysanthemum response to timing of paclobutrazole and uniconazole sprays. HortScience, 1992; 27: 322-323.
10. Hamada M, T Hosoki, Y Maeda. Shoot length control of tree peony(*Paeonia suffruticosa*)with uniconazole and paclobutrazol, 1990; 25: 198-200.
11. 식품의약품안전처. 잔류물질정보. 농약.
<http://www.foodnara.go.kr/residue>
12. Davis TD, GL Steffens, N Sankhla. Trazole plant growth regulators. Hort Rev, 1988; 10: 63-105.
13. Bailey DA, WB Miller. Whole-plant response of Easter lilies to ancymido and uniconazole. J Amer Soc, 1989; 114: 393-396.
14. Ministry of Health and Welfare, Korea Health Industry Development Institute. The 5th Korea National Health & Nutrition Examination Survey, 2011-Nutrition Survey(Ⅱ), 2011. <http://knhanes.cdc.go.kr/>.
15. MFDS. Korea Food Code. Korea Food Industry Association, Munyoungsa, Seoul, Korea, 2011; 10-4-10 - 10-4-12.
16. Lee SM, Papathakis ML, Feng HC, Gray FH, Joyce EC. Multi-Pesticide Residue Method for Fruits and Vegetables. Fresenius' J. Anal. Chem, 1991; 339: 376-383
17. ICH Q2B Quality Guideline. Validation of Analytical Procedures : Methodology, www.ich.org/.

18. Hamilton D, Ambrus A, Dieterle R, Felsot A, Harris C, Petersen B, Racke K, Wong SS, Gonzalez R, Tanaka K. Pesticide residues in food-acute dietary exposure. *Pest. Manag. Sci*, 2004; 60: 311-339.
19. Pieters M, Ossendorp B, Slob W. Probabilistic modeling of dietary intake of substances. The risk management question governs the method. RIVM. Bilthoven(The Netherlands) report No. 320011001, 2005.
20. Korea Research Institute of Standards and Science. Report of 5th Size Korea, 2004.
21. Yoon SH. Rapid analysis of multi-pesticides residues by extracted ion profiling and risk assessment of residual pesticides agricultural products[Ph. D. thesis]. Seoul National University, 2009.
22. Renwick, Andrew G. Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations(NED/NESTI). *Pest management science*, 2002; V58(10): 1073-1082.
23. 식품의약품안전처. 식품안전정보서비스. 유해물질. 농약.
http://www.foodnara.go.kr/foodnara/board.do?boardId=info_H_2&mid=S05_12_02_01
24. Kwon HY, Lee HD, Kim JB, Jin YD, Moon BC, Park BJ, Son KA, Kwon OK, Hong MK. Reduction of Pesticide Residues in Field-Sprayed Leafy Vegetables by Washing and Boiling. *J. Fd Hyg. Safety*, 2009; 24(2): 182-187.
25. Kwon HY, Kim TK, Hong SM, Kim CS, Baeck MY, Kim DH, Son KA. Removal of Pesticide Residues in Field-sprayed Leafy Vegetables by Different Washing Method. *농약과학회지*, 2013; 17(4): 237-243.

26. Chung JS, Kim HY, Kim HJ, Yeom MS, Cho JH, Lee SY.
Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment in Some Fruits
on the Market in Incheon, Korea. Korean J Environ Agric, 2014; 33(2):
111-120.
27. Jang MR, Moon HK, Kim TR, Yuk DH, Hwang IS, Kim MS, Kim
JH, Chae YZ. Exposure Assessment for Pesticide Residues in
Vegetables using Korea National Health and Nutrition Examination
Survey Data for Seoulites. Korean J Nutr, 2011; 44(5): 443-452.
28. Park BJ, Gil KH, Son KA, Im GJ, Yoon HJ, Park KH, Kim DH,
Ihm YB, Paik MK. Acute and Chronic Exposure Assessment of
Organophosphate Pesticides through the Consumption of Fruit
Vegetables. 농약과학회지, 2014; 18(2): 95-103.
29. Seo YH, Moon KD. Monitoring and risk assessment of pesticide in
school foodservice products in seoul, Korea. Korean J Food Preserv,
2014; 21(1): 69-74.

Table 1. Analytical Conditions of ECD for Diniconazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	DB-1701 (Capillary 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μ m film thicknesses)
Inlet	230 °C, splitless, Total flow 19.5 mL/min, Sepum purge flow 3mL/min, Purge flow to split vent 15 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	150 °C(2 min)→ 10 °C/min up → 240 °C(2 min)→ 15 °C/min → 280 °C(20 min)
Detector	320 °C, N ₂ 60 mL/min
Injection	1 μ L
Column flow	N ₂ 1.5 mL/min

Table 2. Analytical Conditions of NPD for Paclobutrazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	DB-1701 (Capillary 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μ m film thicknesses)
Inlet	210 °C, splitless, Total flow 19.5 mL/min, Sepum purge flow 3mL/min, Purge flow to split vent 15 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	100 °C(2 min)→ 10 °C/min → 200 °C(1 min)→ 10 °C/min → 260 °C(9 min)
Detector	320 °C, H ₂ 3 mL/min, Air 120 mL/min, N ₂ 10 mL/min
Injection	1 μ L
Column flow	N ₂ 1.5 mL/min

Table 3. Analytical Conditions of MSD for Diniconazole, Paclobutrazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	HP-5MS (Capillary 30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thicknesses)
Inlet	230 $^{\circ}\text{C}$, splitless, Total flow 24.7 mL/min, Purge flow to split vent 20.1 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)
Injection	1 μL
Column flow	He 1.0 mL/min
MSD	Ionization method EI
	Ion source temperature 230 $^{\circ}\text{C}$
	Transfer line temperature 150 $^{\circ}\text{C}$
	Scan range m/z 50~500
	Ionization energy 70 eV
	Scan rate 3.21 scans/s

Table 4. Recoveries of 3 pesticides spiked in mustard green, chard and korean cabbage and limit of quantification(LOQ).

Pesticides (Detector)	Spiking level (mg/L)	Recovery rate(%)			LOQ (mg/L)
		Mustard green	Chard	Korean cabbage	
Diniconazole (ECD)	0.066	106.7 \pm 5.6	108.2 \pm 5.1	100.7 \pm 4.0	0.003
	0.132	97.3 \pm 4.3	100.8 \pm 4.3	108.9 \pm 2.2	
	0.330	105.2 \pm 5.1	91.5 \pm 4.2	103.4 \pm 3.1	
	0.660	106.9 \pm 6.6	88.3 \pm 3.0	104.7 \pm 5.6	
	1.320	105.6 \pm 4.2	99.5 \pm 1.3	94.8 \pm 1.1	
Paclobutrazole (NPD)	0.058	93.1 \pm 2.0	94.0 \pm 8.7	88.9 \pm 7.3	0.008
	0.117	86.6 \pm 4.5	92.6 \pm 3.9	89.7 \pm 1.3	
	0.292	97.6 \pm 4.2	94.6 \pm 3.3	93.7 \pm 1.8	
	0.585	100.9 \pm 3.8	106.9 \pm 3.1	100.0 \pm 2.2	
	1.170	102.8 \pm 0.8	95.4 \pm 4.2	96.4 \pm 2.1	
Uniconazole (ECD)	0.065	108.8 \pm 5.0	90.5 \pm 8.4	101.6 \pm 8.5	0.008
	0.130	101.1 \pm 1.6	100.1 \pm 1.8	108.2 \pm 1.6	
	0.325	99.6 \pm 1.9	102.5 \pm 1.4	105.3 \pm 2.2	
	0.650	102.6 \pm 1.5	98.7 \pm 1.1	104.2 \pm 2.6	
	1.300	97.9 \pm 2.8	103.3 \pm 2.5	108.1 \pm 1.2	
Uniconazole (NPD)	0.065	97.7 \pm 2.5	89.0 \pm 6.0	89.6 \pm 5.8	0.013
	0.130	99.8 \pm 0.8	87.9 \pm 9.4	87.1 \pm 2.7	
	0.325	98.6 \pm 1.6	93.2 \pm 6.7	92.5 \pm 4.3	
	0.650	99.7 \pm 2.2	98.6 \pm 1.9	91.3 \pm 6.9	
	1.300	85.7 \pm 1.5	104.4 \pm 1.2	104.9 \pm 3.1	

Table 5. Pesticides residues of mustard green, chard and korean cabbage & ADI.

Commodity	Average of Detection value(mg/kg) (Detection range)		
	Paclobutrazole	Uniconazole	Diniconazole
Mustard green	0.292 ± 0.222 (0.518 ~ 0.039)	2.671 ± 3.243 (11.810 ~ 0.088)	0.732 ± 0.829 (1.318 ~ 0.145)
Chard	0.261	7.901 ± 7.668 (17.900 ~ 0.273)	0.657 ± 0.145 (0.759 ~ 0.554)
Korean cabbage	1.002	4.655 ± 1.639 (5.814 ~ 3.496)	0.632 ± 0.726 (1.470 ~ 0.241)
ADI ¹⁾ (mg/kg/day)	0.02 ⁴⁾	0.016 ⁴⁾	0.02 ²⁾ 0.02 ³⁾

¹⁾ acceptable daily intake

²⁾ established by Republic of Korea

³⁾ established by Republic of EU

⁴⁾ established by Republic of Japan

Table 6. Information of pesticides.

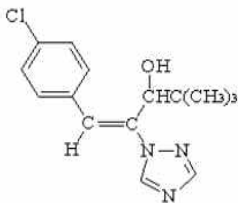
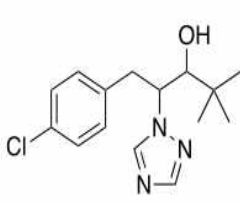
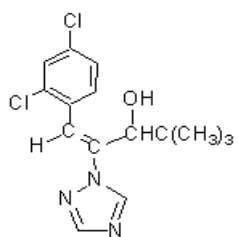
Pesticides	Uniconazole	Paclobutrazol	Diniconazole
Classification	plant growth regulator, fungicide	plant growth regulator, fungicide	plant growth regulator, fungicide
Toxicity	WHO(class3), EPA(class 3) Acute oral LD50 for male rat 2020 Female rat 1790mg/kg ADI 0.016mg/kg b.w./day (Japan)	WHO(class 3),EPA(class4) Acute oral LD50 for male rat 2000 Female rat 1300mg/kg ADI 0.01mg/kg b.w./day (Korea) ADI 0.02mg/kg b.w./day (Japan. EU) Acute RfD 0.1mg/kg b.w (EU)	WHO(class3), EPA(class 3) Acute oral LD50 for male rat 639 Female rat 474mg/kg ADI 0.02mg/kg b.w. /day(Korea, EU) Acute RfD 0.02mg/kg b.w.(Korea, EU)
Formula			
Molecular weight	291.8(C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O)	293.8(C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O)	326.2(C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₃ O)
MRLs	Korea : 0.05 mg/kg EPA : 0.01 mg/kg	Korea : 0.05 mg/kg(fruits), 0.5 mg/kg(apple) Australia : 1.0 mg/kg EU, Japan : 0.5 mg/kg	Korea : 0.05 mg/kg

Table 7. %ADI of average residual pesticides.

Commodity	Pesticides	Daily intake(g) ¹⁾		EDI of pesticides (mg/kg bw/day)		%ADI	
		Average	95 % tile	Average	95 % tile	Average	95 % tile
Chard	Diniconazole			5.381E-06	3.031E-05	0.027	0.152
	Paclobutrazole	56.5	318.3	2.690E-06	1.516E-05	0.027	0.152
	Uniconazole			1.462E-04	8.235E-04	0.914	5.147
Korean cabbage	Diniconazole			6.990E-06	3.585E-05	0.035	0.179
	Paclobutrazole	36.7	188.2	4.660E-06	2.390E-05	0.047	0.239
	Uniconazole			3.437E-05	1.763E-04	0.215	1.102
Mustard green	Diniconazole			6.425E-06	3.688E-05	0.032	0.184
	Paclobutrazole	25.3	145.2	6.827E-06	3.918E-05	0.068	0.392
	Uniconazole			4.040E-04	2.319E-03	2.525	14.491

¹⁾ Daily intake of real consumption

Table 8. %ADI of pesticide over MRLs (for average intake¹⁾).

Commodity	Pesticides					
	Paclobutrazole		Uniconazole		Diniconazole	
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Mustard green	0.518	2.080	11.810	29.642	1.318	2.646
	~	~	~	~		
	0.100	0.400	6.370	15.988	0.145	0.291
			5.040	12.650		
			~	~		
			0.088	0.221		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Chard	0.261	2.341	17.900	100.332	0.759	3.403
			~	~	~	~
			12.550	70.345	0.554	2.484
			8.315	46.607		
			0.469	2.629		
			~	~		
			0.273	1.530		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Korean cabbage	1.002	5.837	5.814	21.168	1.470	4.282
			3.496	12.728	0.241	0.702
					~	~
					0.185	0.539

¹⁾ Daily intake of real consumption

Table 9. %ADI of pesticide over MRLs (for 95 % tile intake¹⁾).

Commodity	Pesticides					
	Paclobutrazole		Uniconazole		Diniconazole	
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Mustard green	0.518	11.940	11.810	170.120	1.318	15.188
	~	~	~	~		
	0.100	2.305	6.370	91.758	0.145	1.671
			5.040	72.600		
			~	~		
			0.088	1.267		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Chard	0.261	13.187	17.900	565.235	0.759	19.174
			~	~	~	~
			12.550	396.296	0.554	13.995
			8.315	262.566		
			0.469	14.810		
			~	~		
			0.273	8.621		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Korean cabbage	1.002	29.933	5.814	108.551	1.470	21.967
			3.496	65.273	0.241	3.600
					~	~
					0.185	2.763

¹⁾ Daily intake of real consumption

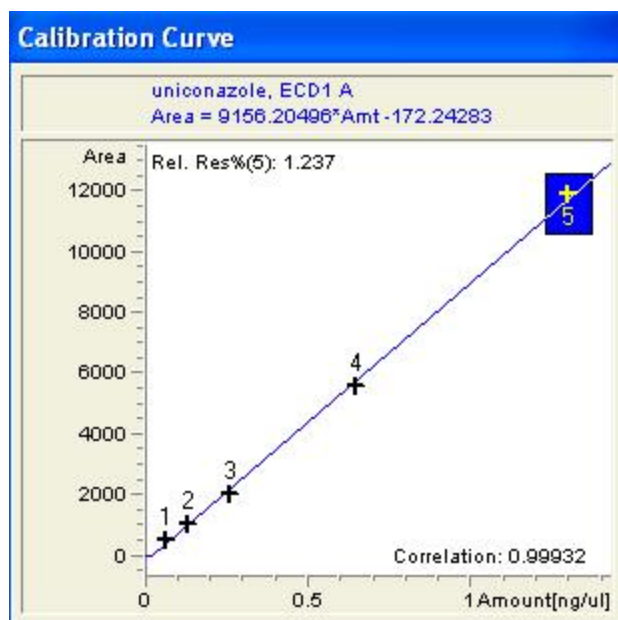


Figure 1. Calibration curve of Diniconazole by ECD.

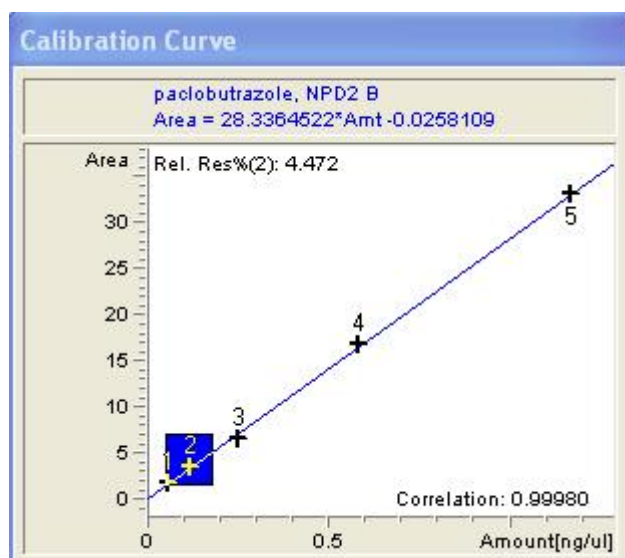


Figure 2. Calibration curve of Paclobutrazole by NPD.

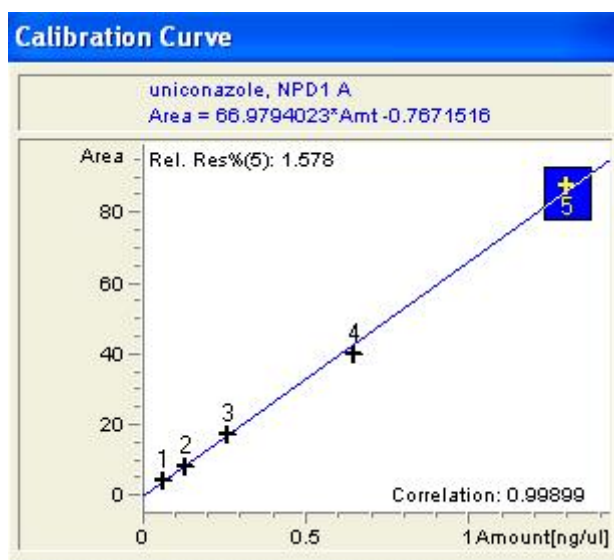


Figure 3. Calibration curve of Uniconazole by NPD.

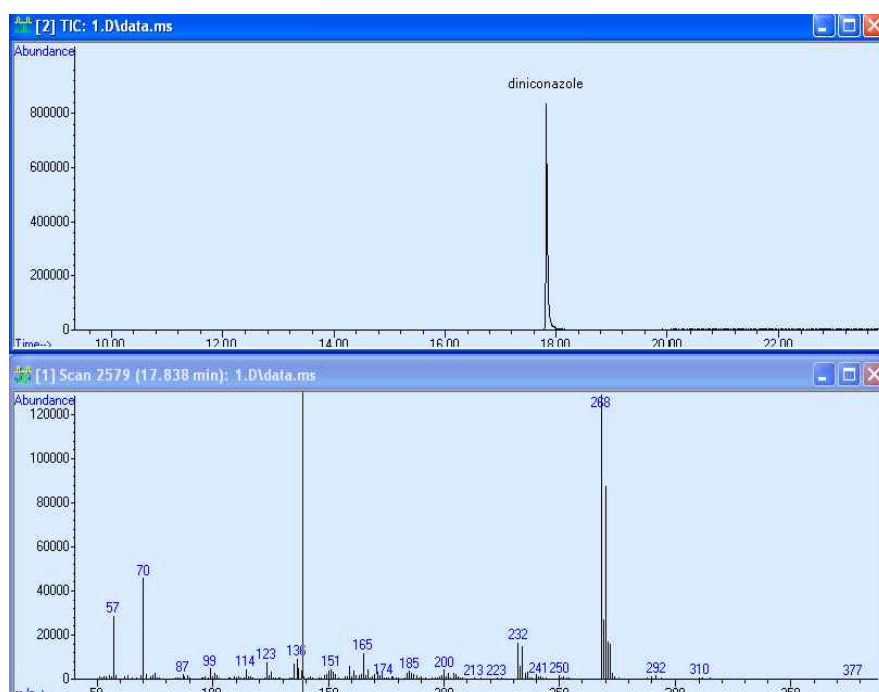


Figure 4. Chromatogram of Diniconazole.

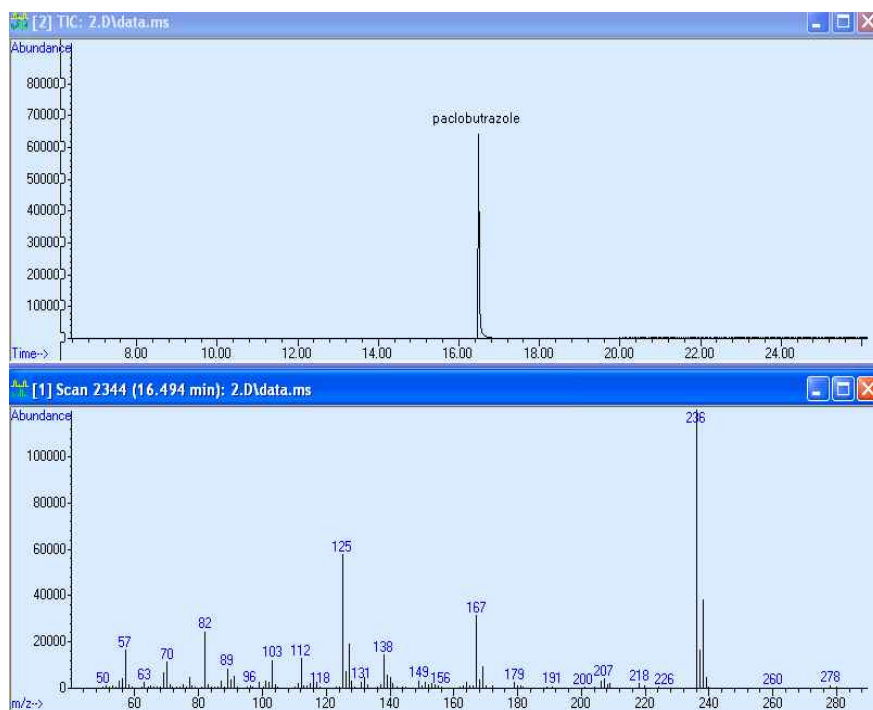


Figure 5. Chromatogram of Paclobutrazole.

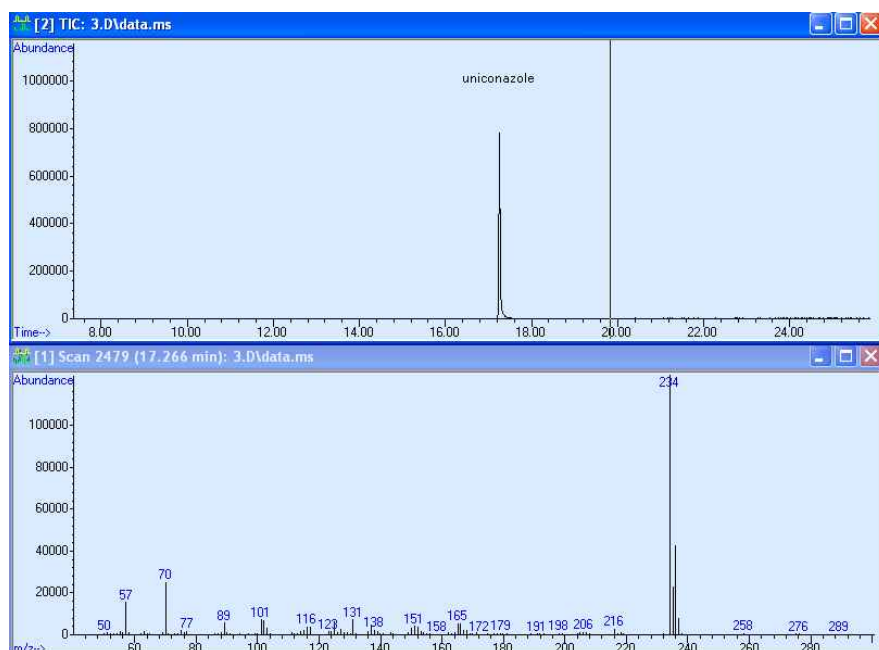


Figure 6. Chromatogram of Uniconazole.

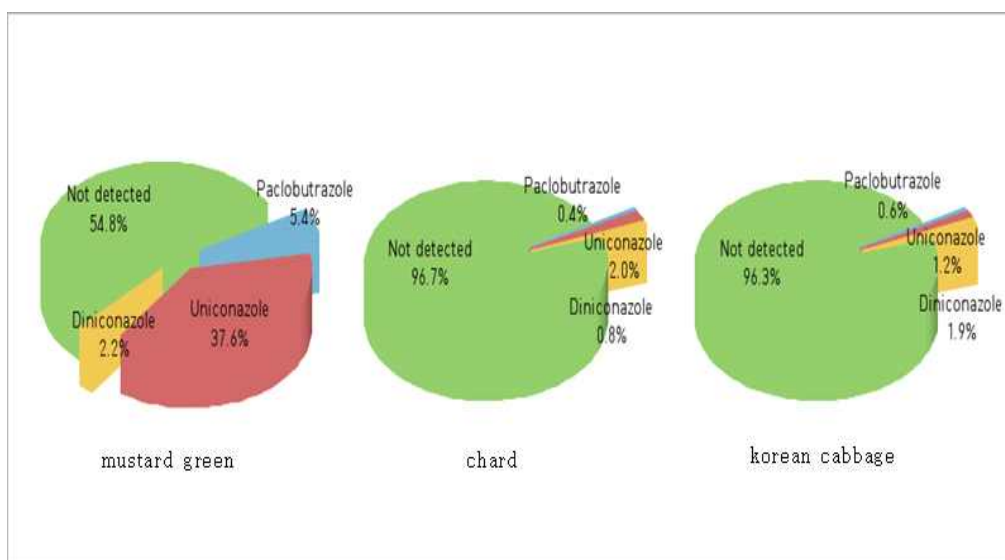


Figure 7. Percentage of detected pesticides in each agricultural products(mustard green, chard, korean cabbage).

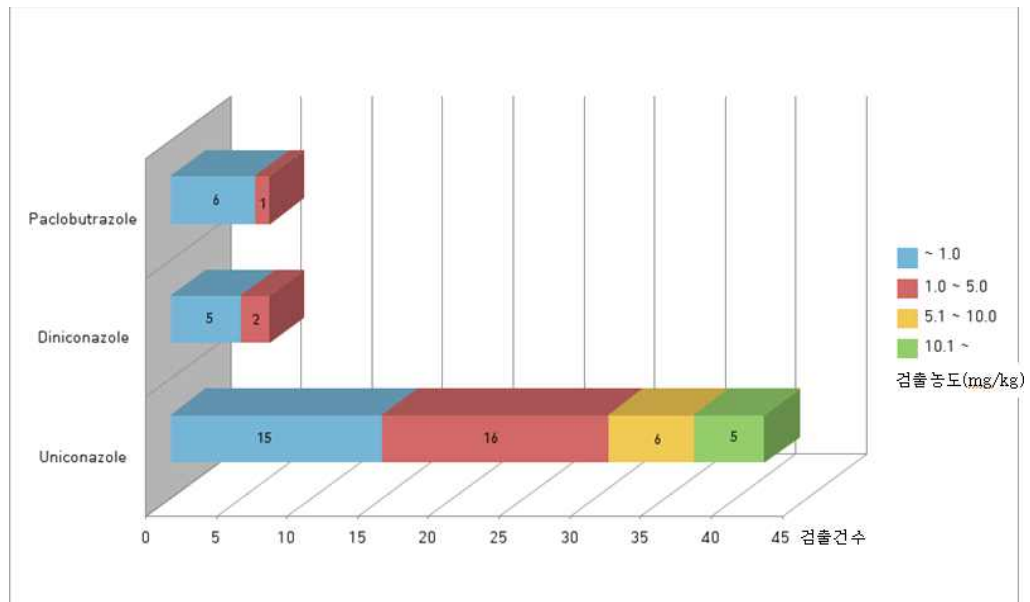


Figure 8. Number of detectable samples for each pesticide.

ABSTRACT

Monitoring and Risk Assessment of Plant growth regulator Residues in Vegetables

Choe Bu Chuhl

Division of Public Health Nutrition

Department of Public Health

The Graduate School of Public Health

Seoul National University

A total of 500 samples were analyzed for three kinds of pesticides(diniconazole, paclobutrazole, uniconazole) residues of three kinds of vegetable commodities collected in Seoul from June 2011 to December 2011. Dietary intakes of vegetables were estimated using food intake data from 2011 Korea National Health and Nutrition examination survey. The limits of quantification(LOQs) of diniconazole, paclobutrazole, uniconazole were 0.003 mg/kg, 0.008 mg/kg, 0.008 ~ 0.013 mg/kg, respectively. The recoveries were 80.0 ~ 110.0 % for diniconazole, paclobutrazole and uniconazole. The simultaneous determination method by using gas chromatography with electron capture detector(GC-ECD), nitrogen phosphorous detector(GC-NPD) and mass spectrometry(GC-MS) was applied. Diniconazole was detected in 7 samples, paclobutrazole in 7 samples and uniconazole in 42 samples out of 500 samples. The contents of diniconazole in vegetables was 0.145 ~ 1.318 mg/kg, that of paclobutrazole was 0.100 ~ 1.002 mg/kg, that of uniconazole was 0.088 ~ 17.9 mg/kg. All uniconazole residues exceeded

MRL(maximum residue level)(0.01 mg/kg) of EPA. The risk assessment for pesticides were expressed as %ADI(acceptable daily intake) of diniconazole (0.02 mg/kg b.w./day), paclobutrazole(0.01 ~ 0.02 mg/kg b.w./day), and uniconazole(0.016 mg/kg b.w./day). The %ADI of person who have average intake was 0.027~0.068 for diniconazole and paclobutrazole and 0.215~2.525 for uniconazole and that of person who have 95 % tile intake was 0.152~0.392 for diniconazole and paclobutrazole and 1.102~14.491 for uniconazole, which were lower than 100 %ADI. But when %ADI was calculated by residue above MRL, some %ADI of uniconazole was higher than 100 ~ 535.2 %ADI. This result means that some residues among those who were exposed above MRL have possibility of hazard.

Key words: Diniconazole, Paclobutrazole, Uniconazole, Vegetables, Pesticides Residues, Plant growth regulator, %ADI

Student Number : 2009-22004



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

보건학석사학위논문

채소류의 잔류생장조절제 모니터링 및
위해성평가

Monitoring and Risk Assessment of Plant
growth regulator Residues in Vegetables

2016년 2월

서울대학교 보건대학원
보건학과 보건영양학전공
최 부 철

채소류의 잔류생장조절제 모니터링 및
위해성평가

Monitoring and Risk Assessment of Plant
growth regulator Residues in Vegetables

지도교수 정효지

이 논문을 보건학 석사학위논문으로 제출함
2015 년 11월

서울대학교 보건대학원
보건학과 보건영양학전공
최 부 철

최부철의 보건학 석사학위논문을 인준함
2015년 12월

위 원 장	<u>조 성 일 (인)</u>
부위원장	<u>조 경 덕 (인)</u>
위 원	<u>정 효 지 (인)</u>

국 문 초 록

연구목적 : 이 연구는 국내에서 쌈채소류에 주로 사용되는 농약 중 살균제와 생장조절제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸의 잔류량을 조사하고 위해성을 평가하였다.

연구방법 : 2011년 6월부터 12월까지 국내최대 도매시장인 가락농수산물 도매시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되고 있는 농산물 중 겨자채 93건, 근대(적근대 포함) 245건, 엇갈이배추 162건 등 총 500건에 대하여 잔류농약을 분석하였다. 채소별 섭취량은 2011년도 국민건강영양조사를 이용하여 산출하였으며, 농약의 잔류량(평균잔류농도와 잔류허용치 초과농도)과 채소별 섭취량(평균섭취량과 극단섭취량)을 이용하여 계산한 농약의 1일추정섭취량(EDI)을 1일섭취허용량(ADI)과 비교하여 위해성(%ADI)을 평가하였다.

연구결과 : 농약별 정량한계는 디니코나졸 0.003 mg/kg, 파클로부트라졸 0.008 mg/kg, 유니코나졸 0.008 ~ 0.013 mg/kg으로 나타났고, 회수율은 80.0 ~ 110.0 % 였다. 조사한 시료 중에서 디니코나졸 7건, 파클로부트라졸 7 건, 유니코나졸 42건이 검출되었으며 잔류농도는 각각 0.145 ~ 1.318 mg/kg, 0.100 ~ 1.002 mg/kg, 0.088 ~ 17.9 mg/kg 였다. 유니코나졸은 EPA(Environmental Protection Agency)에서 설정한 잔류허용기준인 0.01 mg/kg과 비교하면 42건 모두 기준을 초과한 것으로 나타났다. 평균잔류농도와 채소의 평균섭취량을 곱하여 구한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.027 ~ 0.068, 유니코나졸의 %ADI는 0.215 ~ 2.525로 나타났고,

극단섭취량(95 % tile)에 대한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.152 ~ 0.392, 유니코나졸의 %ADI는 1.102 ~ 14.491 이었다. 이는 모두 100 %ADI보다 작은 수치로 만성 독성 위험은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 잔류허용치(MRL, maximum residue level) 넘는 채소를 섭취한 사람에 대해 %ADI를 구한 결과, 유니코나졸이 잔류한 3종 채소를 섭취한 사람의 경우 100 %ADI를 넘는 건이 있었고, 특히 근대를 섭취한 극단섭취자에게는 최대 565.2 %ADI를 나타내었다.

결론 : 2011년 6월부터 12월까지 서울지역에 유통되는 쌈채소류에서 생장 조절제 및 살균제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸 잔류농도를 조사한 결과, 56건에서 잔류농약이 검출되었고, 유니코나졸은 검출 42건이 모두 EPA기준을 초과하였다. 3종 농약의 평균잔류농도를 이용한 %ADI에서는 위해성이 낮아보이나, 잔류허용치 초과농도의 채소를 섭취한 경우에는 일부농약에서 100 %ADI를 넘는 건이 있었고, 특히 극단섭취자는 최대 535.2 %ADI를 보여 위해가능성이 있는 것으로 보인다.

주요어: 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸, 채소류, 잔류농약, 1일섭취허용량

학 번 : 2009-22004

목 차

I. 서론	1
II. 재료 및 방법	
1. 재료 및 분석대상 농약	4
2. 시약 및 기기	4
3. 분석방법	5
4. 검출한계와 정량한계	6
5. 검량선과 회수율	6
6. 1일추정섭취량 산출 및 위해성평가 방법	6
7. 통계분석	7
III. 결 과	
1. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)	8
2. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)··	8
3. 잔류농약 측정결과	8
4. 채소류 섭취량	10
5. 농약별 1일 추정섭취량과 위해성평가	10
IV. 결론 및 고찰	12
V. 참고 문헌	16
ABSTRACT	37

표 목 차

Table 1. Analytical conditions of ECD for diniconazole, uniconazole.

Table 2. Analytical conditions of NPD for paclobutrazole, uniconazole.

Table 3. Analytical conditions of MSD for diniconazole, paclobutrazole, uniconazole.

Table 4. Recoveries of 3 pesticides spiked in mustard green, chard and korean cabbage and limit of quantification(LOQ).

Table 5. Pesticides residues of mustard green, chard and korean cabbage(mg/kg) & ADI.

Table 6. Information of pesticides.

Table 7. %ADI of average residual pesticides.

Table 8. %ADI of pesticides over MRLs (for average intake).

Table 9. %ADI of pesticide over MRLs (for 95 % tile intake).

그림목차

Figure 1. Calibration curve of diniconazole by ECD.

Figure 2. Calibration curve of paclobutrazole by NPD.

Figure 3. Calibration curve of uniconazole by NPD.

Figure 4. Chromatogram of diniconazole.

Figure 5. Chromatogram of paclobutrazole.

Figure 6. Chromatogram of uniconazole.

Figure 7. Percentage of detected pesticides in each agricultural products(mustard green, chard, korean cabbage).

Figure 8. Number of detectable samples for each pesticide.

I. 서 론

인간이 살아가는데 식품은 매우 중요하다. 그 중에서도 농산물은 식품의 근원이라 할 수 있으며, 안정적인 생산과 공급뿐 아니라 안전성도 확보되어야한다(1). 일생동안 섭취하는 농산물이 각종 유해물질에 오염되어있다면 건강상의 위해가 될 수 있다(2). 많은 연구들에 의하면 과일 및 채소류의 섭취는 건강과 밀접한 연관성이 있으며, 섭취량이 증가할수록 심혈관질환, 암 등의 발병률과 이로 인한 사망률이 감소하는 것으로 알려져 있다. 2005년 국민건강영양조사에 의하면 한국인의 식물성식품 섭취량은 1,012.8 g/day이었고, 그 중 채소류의 섭취량은 327 g/day로 곡류와 함께 높은 비중을 차지하였다(3). 이렇게 섭취량이 높은 채소류가 농약에 오염되어 있다면 인체의 노출량과 위해가능성이 높아질 수밖에 없다.

농약은 살충제, 살균제, 생장조절제 등 용도에 따라 다양하게 사용되는데, 독성으로 인해 농산물 중에 잔류하는 양과 인체에 대한 독성, 환경에 대한 영향 등 안전성에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 국내에서는 1968년 잔류농약 모니터링을 시작으로 2014년 현재 총 425종의 농약성분에 대해 농산물의 잔류허용기준을 설정하여 관리하고 있고(4-5), 정부차원의 적극적인 감시로 2001년 1.4% 였던 잔류농약 부적합률은 2002년 1.3%, 2003년 1.4%, 2004년 1.5%, 2005년 1.5%, 2006년 1.1%, 2007년 2.1%로 지속적으로 1% 이상을 유지하다가 2008년 0.1%, 2009년 0.6%, 2011년 0.3%, 2012년 0.3%로 부적합률의 감소를 보였다(6). 정부의 이러한 노력에도 불구하고 일부 농가의 오남용 가능성은 존재하며, 국내에 등록되지 않은 농약을 불법적으로 사용하는 사례도 있었으므로 지속적인 감시가 필요하다.

농산물은 평생동안 매일 꾸준히 섭취하기 때문에 검출빈도와 잔류량이 높

아질수록 만성독성의 문제를 야기할 수 있다(7). 생장조절제는 적은 양으로 식물의 생장과 발육조절이 가능한 유기합성물질로서(8), 국내에서 생장조절제로 사용하는 농약 중 채소류에서 주로 검출되는 농약으로는 디니코나졸과 파클로부트라졸, 유니코나졸이 있다. 이들은 모두 triazole계 농약으로 생장억제효과가 뛰어나고 살균제의 효과도 있다(9-10). 세 농약 중 디니코나졸과 파클로부트라졸은 2011년 당시 국내에 사용이 등록된 농약으로 관리대상이었고, 유니코나졸은 국내 미등록 농약으로 사용이 허용되지 않은 상태였다.

디니코나졸은 분자량 326.2 g이고 분자식 $C_{15}H_{18}Cl_2N_3O$ 이며, 유럽과 한국에서 ADI(일일섭취허용량, acceptable daily intake)가 0.02 mg/kg bw/day로 설정되어있고, WHO(세계보건기구, World Health Organization)와 EPA(미국환경보호청, Environmental Protection Agency)에서 class3로 지정되어있으며, 유전독성은 없고, 랫드 2년 만성독성/발암성 병합시험 결과 도출된 NOAEL값은 0.71 mg/kg bw/day이다(11). 파클로부트라졸(Pacllobutrazole(1-tert-butyl-2-(p-chlorobenzyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol))은 분자량 293.8 g이고 분자식 $C_{15}H_{20}ClN_3O$ 이며, 일본에서 ADI가 0.02 mg/kg bw/day, 유럽에서는 0.022 mg/kg bw/day로 설정되어있고, WHO와 EPA에서 class3와 class4로 각각 지정되어있으며, 마우스를 이용한 2년 발암성시험에서 발암성은 인정되지 않았고, 랫드를 이용한 생식독성시험에서는 번식능에 대한 영향이 인정되지 않았다. 유전독성시험 결과 유전독성은 없으며, 랫드를 이용하여 실시한 2년 만성독성/발암성 병합시험 결과로 도출된 NOAEL값은 2.0 mg/kg bw/day이다(11). 유니코나졸(Uniconazole((E)-(RS)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pint-1-en-3-ol))은 분자량 291.8 g이고 분자식 $C_{15}H_{18}ClN_3O$ 이며, 일본에서 ADI가 0.016 mg/kg bw/day 로 설정되어있고, WHO와 EPA

에서 class3로 지정되어있다(11). 유니코나졸의 효능으로는 식물의 줄기 신장을 억제하는 효과가 있고, 꽃의 발육에 도움을 주며, 엽의 신장보다는 엽육을 두텁게 하여 생육에 불량한 환경을 극복하는데 도움을 준다(12-13). 각 농약의 ADI값은 독성자료 검토 결과와 랫드를 이용한 2년 만성독성/발암성 병합시험에서 나온 NOAEL값에 안전계수를 적용하여 설정되었다(11).

본 연구는 가락시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되는 채소류에 존재하는 잔류농약 중 생장조절제와 살균제로 쓰이는 3종 농약(디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸)의 잔류실태를 조사하였으며, 2011년 국민건강영양조사 자료의 채소섭취량과 농약의 잔류농도를 이용하여 농약의 1일 섭취량을 추정하여 위해성을 평가하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 분석대상 농약

2011년 6월부터 12월까지 국내 최대 도매시장인 가락농수산물도매시장과 서울 강남지역 대형 마트 및 백화점 등에서 유통되고 있는 농산물을 대상으로 3종 농약의 잔류량을 분석하였다. 분석대상 농약은 2010년 모니터링 결과 쌈채소류에서 주로 검출되었던 농약 중에서 생장조절제와 살균제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸과 2011년 하반기 당시에 국내미등록 농약이었음에도 일부채소에서 집중적으로 검출되었던 유니코나졸이었다. 3종 농약의 잔류량을 분석한 결과, 농약이 검출된 채소류는 겨자채 93건, 근대(적근대 포함) 245건, 엇갈이배추 162건 등 총 500건이었으며, 위해성평가는 3종 농약이 검출된 겨자채, 근대, 엇갈이배추를 대상으로 실시하였다.

2. 시약 및 기기

디니코나졸과 파클로부트라졸의 농약 표준품은 Dr. Ethrenstorfer GmbH(Ausborg, German)를 사용하였고, 유니코나졸의 표준품은 Waco Pure Chemical Industries(Japan)을 사용하였으며, 유기용매는 J.T. Baker Chemical Co.(Philipsburg, NJ, USA)의 잔류농약분석용(순도 99 % 이상)을 사용하였다. Stock solution 은 acetone:hexane(2:8; v/v)에 120 mg/L 농도 (working solution)로 만들어 보관하였고, 이를 적정농도로 희석하여 검출한계와 정량한계 및 회수율 실험에 사용하였다. 전처리장비로는 분쇄기 (Blixer 5-plus, Robot-Coupe, Burgendy, France)와 균질기 (Omni Macro Homogenizer, Omni International, Kennesaw, USA)를 사용하였고, 분석기기로는 GC-NPD(7890A-Bios bead, Agilent Technologies, Santa Clara, CA,

USA) with 7693 Autosampler와 GC- μ ECD(7890A, Agilent Technologies, USA) with 7693 Autosampler를 사용하였으며, 정성 확인을 위해 GC/MSD(6890, Agilent Technologies, USA)를 사용하였다.

3. 분석방법

농약의 분석방법은 단성분 분석법과 다성분 동시분석법으로 나뉜다. 다성분 동시분석법은 단성분 분석법에 비해 짧은 시간내에 다성분 농약을 검출하는데 효율적이므로, 대다수의 농약분석법에 대한 연구는 단성분 분석법보다는 다성분 동시분석법을 사용하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 시료전처리 방법 및 분석조건은 식품공전(15) 중 잔류농약시험법과 Lee 등(16)의 동시 다성분 분석법을 동시에 이용하였다.

전처리과정은 다음과 같다. 먼저 분쇄기로 분쇄한 농산물 50 g을 Macro Chamber assembly 병에 칭량하였고, 아세토니트릴 100 mL을 넣은 후 균질기로 2분간 3,800 rpm에서 균질혼합하고, 혼합액은 염화나트륨 10 g을 넣은 사각병(200 mL NW Milk Dilution bottle)에 여지를 이용하여 여과한 후, 1분간 진탕하여 섞었다. 30분간 정치하여 아세토니트릴과 물층을 분리하고 상층액(아세토니트릴) 10 mL을 취하여 40℃ 수욕상에서 증발 농축하였고, 20 % 아세톤 함유 헥산 7 mL에 재용해시켜 정제하였다. 정제과정은 Florisil 카트리지를 20 % 아세톤 함유 헥산으로 미리 활성화시킨 다음 앞서 재용해한 용액 7 mL를 초당 1~2방울 속도로 용출시켜 시험관에 모으고, 질소가스로 증발 농축한 후, 20 % 아세톤 함유 헥산 2.5 mL로 용해하여 시험용액으로 하였다. 시험용액은 GC-NPD, GC-ECD, GC-MSD로 분석하였으며 기기별 분석조건은 Table 1-3과 같다.

4. 검출한계(Limit of detection, LOD)와 정량한계(Limit of Quantitation, LOQ)

3종 농약의 LOD(mg/L)와 LOQ(mg/L)를 구하는 실험은 working solution을 acetone:hexane(2:8; v/v)으로 희석하여 각각 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 농도로 조제하여 각 농도별로 3회 반복하여 측정된 후 International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human use(ICH)에서 제시한 Q2B guideline의 Text and Methodology(Q2R1)에 따라 각 농도에 따른 기울기와 절편과 절편의 표준편차를 이용하여 측정하였다(17).

5. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)

검량선은 3종 농약의 working solution을 acetone:hexane(2:8; v/v)으로 희석하여 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 농도로 조제하고, 농도별 피크의 면적을 이용하여 단순 선형회귀곡선 형태로 작성하였으며, 작성된 검량선의 r^2 값이 0.99이상인 경우 검량선으로 사용하였다. 회수율은 농약이 검출되지 않은 겨자채, 근대, 엇갈이배추를 시료 전처리방법과 동일하게 분쇄하여 50 g을 정확히 칭량하고, 3종 농약의 working solution을 첨가하여 시료의 분석방법과 동일하게 처리되 최종농도가 검량선과 동일한 농도인 0.06, 0.12, 0.3, 0.6, 1.2 mg/L 가 되도록 첨가하였으며 이를 3회 반복처리하여 측정하였다.

6. 1일추정섭취량 산출 및 위해성평가 방법

농약의 1일 추정섭취량(EDI, estimated daily intake)은 채소에 잔류하는 농약의 잔류량과 채소별 1일섭취량을 곱한후 몸무게로 나누어 산출하였다.

Estimated Daily Intake(mg/kg body weight/day/person) = [(Pesticide Average Conc.(mg/kg)) × (Daily Vegetable Intake(kg/day/person))/Body Weight(kg)].

채소류의 1일 섭취량은 질병관리본부에서 2011년에 실시한 국민건강영양조사 제5기 2차년도 자료를 활용하여 추정하였다. 이 연구에서는 채소별 1일 평균섭취량과 극단섭취량(95th percentile)을 잔류농약의 농도와 곱하여 농약의 1일 추정섭취량을 구하고, 이를 ADI와 비교한 %ADI를 산출하여 위해성을 평가하였다. 단 실제로 채소류를 섭취하는 경우의 위해성을 평가하기 위하여 모든 국민을 대상으로 하는 자료가 아닌 실제 섭취자의 섭취량을 사용하였으며(18-19), 농약의 잔류량은 평균잔류량과 잔류허용치를 초과한 잔류량으로 나누어 계산하였다. 인체노출량 계산에 사용된 몸무게는 산업자원부 기술표준원에서 제공하는 자료를 이용하였는데, 19~65세 한국인 성인의 평균 몸무게는 남자가 69.6 kg, 여자가 56.4 kg 이었고, 본 연구에서는 평균 몸무게인 63.0 kg을 적용하였다(20). ADI는 식품의약품안전처(Ministry of Food and Drug Safety, MFDS)에서 제공하는 잔류농약 데이터베이스에 등록된 자료를 사용하였다(11). EDI를 ADI와 비교하여 %ADI로 나타내고, 그 결과가 100 %ADI 이하인 경우 채소 섭취로 인한 위해도는 안전하다고 보았으며, 100 %ADI를 초과하는 경우에는 건강상 위해 발생가능성이 있다고 보았다. 그러나 %ADI의 대소가 위해도의 정도를 의미하는 것은 아니다(21).

$$\%ADI = (EDI/ADI) \times 100$$

7. 통계분석

2011년도 국민건강영양조사 제5기 2차년도에서 채소별 1일섭취량의 산출은 IBM SPSS 22.0 프로그램을 사용하였다.

Ⅲ. 결 과

1. 검출한계(LOD)와 정량한계(LOQ)

Q2B guideline에 따라 측정한 각 농약의 검출한계(LOD)는 디니코나졸 0.001 mg/kg, 파클로부트라졸 0.003 mg/kg, 유니코나졸 0.004 mg/kg(NPD) 및 0.003 mg/kg(ECD)이었고, 정량한계(LOQ)는 디니코나졸 0.003 mg/kg, 파클로부트라졸 0.008 mg/kg, 유니코나졸 0.013 mg/kg(NPD) 및 0.008 mg/kg(ECD)이었다.

2. 검량선(Calibration curve)과 회수율(Recovery)

각 농약의 검량선은 Fig 1 - Fig 3 과 같으며, r^2 값은 디니코나졸이 0.99932, 파클로부트라졸은 0.99980, 유니코나졸 0.99899로 양호한 결과를 보였다.

각 농약의 회수율은 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸 모두 80.0 ~ 110.0 % 였으며, 겨자채와 근대, 엇갈이배추에서의 크로마토그램은 Fig 4 ~ Fig 6과 같다. 시료의 잔류농약 측정시 검량선과 회수율의 범위를 벗어난 경우에는 시료의 검액을 단계적으로 희석하여 시료의 잔류농약 농도가 검량선과 회수율의 범위내에 들어오도록 조정하여 측정하였다.

3. 잔류농약 측정결과

채소류 3종 500건에 대해 3종 농약의 잔류량을 측정한 결과 디니코나졸이 7건, 파클로부트라졸이 7건, 유니코나졸이 42건 검출되었으며, 검출농도는 디니코나졸 0.145 ~ 1.318 mg/kg, 파클로부트라졸 0.100 ~ 1.002 mg/kg, 유니코나졸 0.088 ~ 17.9 mg/kg 이었다. 품목별로 농약의 검출률을 살펴보

면 Fig 7에서 보는 바와 같이 겨자채 93건에서 유니코나졸이 35회 검출되어 37.6%, 디니코나졸이 2회 검출되어 2.2%, 파클로부트라졸은 5회 검출로 5.4%였고, 근대 245건에서 유니코나졸이 5회 검출되어 2.0%, 디니코나졸이 2회 검출 0.8%, 파클로부트라졸은 1회 검출로 0.4%였고, 엇갈이배추 162건에서 유니코나졸이 2회 검출되어 1.2%, 디니코나졸이 3회 검출 1.9%, 파클로부트라졸은 1회 검출로 0.6%로 나타났다. 이와 같은 검출률을 살펴볼 때 다른 작물들에 비해 겨자채에서 유니코나졸과 파클로부트라졸이 높은 빈도로 사용됨을 알 수 있다.

검출 평균농도에서도 디니코나졸 0.667 mg/kg, 파클로부트라졸 0.389 mg/kg 인데 비해 유니코나졸은 3.388 mg/kg로 높은 농도를 보여 사용빈도 뿐 아니라 사용농도도 높음을 알 수 있는데, Fig 8에서 나타나듯이 파클로부트라졸과 디니코나졸은 검출농도가 대체로 1.0 mg/kg 미만이고 5.0 mg/kg을 넘지 않았으나, 유니코나졸은 1.0 mg/kg 이상 5.0 mg/kg 미만이 16건, 5.0 mg/kg 이상 10.0 mg/kg 미만이 6건, 10.0 mg/kg을 넘는 경우도 5건으로 나타났다. 이는 엽채류에서 디니코나졸과 파클로부트라졸의 잔류허용농도가 0.05 mg/kg인 점을 감안하면 0.05 mg/kg의 100배 이상 농도인 5.0 mg/kg을 넘는 경우가 27건으로 나타나 유니코나졸의 남용이 심각함을 알 수 있다. 더구나 EPA에서 설정한 유니코나졸의 잔류허용기준인 0.01 mg/kg과 비교하면 검출건수인 42건 모두에서 EPA의 기준을 초과한 것으로 나타났다. 이렇게 겨자채에서 유니코나졸과 파클로부트라졸이 많이 검출되는 이유는 이 두 농약이 생장조절제로 사용되기 때문에 쌈채소의 과도한 성장을 방지하여, 상품성이 높은 손바닥만한 크기로 작물을 재배할 수 있기 때문이다. 더구나 유니코나졸은 2012년 1월까지 국내 미등록 농약으로 관리의 사각지대에 놓여있어 과도하게 사용되었을 것으로 추정된다. 채소별 3종 농약의 검출농도는 Table 5와 같다.

4. 채소류 섭취량

2011년에 실시한 국민건강영양조사 제5기 2차년도 자료를 활용하여 근대, 얼갈이배추, 겨자채의 섭취량을 추정하였으며, 전체 섭취자의 1일평균 섭취량과 극단섭취자(95th percentile)의 1일평균섭취량으로 나누어 추정하였다. 3종 채소는 쌈채소나 곁절이로 사용되므로 데치거나 조리하지 않은 날것으로 섭취한 양만을 산출하였으며(Table 7), 그 결과 전체 섭취자의 1일평균섭취량은 근대가 56.5 g, 얼갈이배추 36.7 g, 겨자채 25.3 g이었고, 극단섭취자(95th percentile)의 1일평균섭취량은 근대 318.3 g, 얼갈이배추 188.2 g, 겨자채 145.2 g이었다.

5. 농약별 1일추정섭취량과 위해성평가

채소류섭취에 따른 농약의 1일추정섭취량의 계산식은 $\text{Estimated Daily Intake}(\text{mg/kg body weight/day/person}) = [(\text{Pesticide Average Conc.}(\text{mg/kg})) \times (\text{Daily Vegetable Intake}(\text{kg/day/person})) / \text{Body Weight}(\text{kg})]$ 이며, 성인 1인 63 kg을 기준으로 노출량을 산출하였다. 1일추정섭취량 산출에 사용된 농약별 평균잔류농도는 불검출의 경우를 LOD의 1/2로 적용하여 계산하였으며, 농약별 평균잔류농도를 평균섭취량 또는 극단섭취량(95 % tile)과 각각 곱한 후 성인 1인 평균체중 63 kg으로 나누었다. 그 결과로 도출된 채소류 평균소비자의 디니코나졸 1일추정섭취량은 5.3 ~ 6.9 ng/kg bw/person, 파클로부트라졸 1일추정섭취량은 2.6 ~ 6.8 ng/kg bw/person, 유니코나졸 1일추정섭취량은 34.4 ~ 404 ng/kg bw/person로 나타났으며, 극단섭취자(95 % tile)의 경우 디니코나졸 1일추정섭취량은 30.3 ~ 36.9 ng/kg bw/person, 파클로부트라졸 1일추정섭취량은 15.2 ~ 39.2 ng/kg bw/person, 유니코나졸 1일추정섭취량은 176 ~ 2,320 ng/kg bw/person로 나타났다. 이를 ADI와 비교해보면 디니코나졸과 파클로부트라졸의 평균잔

류농도와 평균채소섭취자를 이용해 구한 %ADI는 0.027 ~ 0.068 수준이며, 평균잔류농도와 극단섭취량을 이용해 구한 %ADI는 0.152 ~ 0.392로 모두 1 %ADI에도 못미치는 미미한 수준이다. 유니코나졸의 평균잔류농도와 평균섭취량을 이용해 구한 결과는 근대가 0.9 %ADI, 엇갈이배추가 0.2 %ADI, 겨자채가 2.5 %ADI로 나타났고, 유니코나졸 평균잔류농도와 극단섭취량을 이용해 구한 결과는 근대가 5.1 %ADI, 엇갈이배추가 1.1 %ADI, 겨자채가 14.4 %ADI를 나타내어 디니코나졸이나 파클로부트라졸에 비해 10~50배 정도 높은 경향을 보였다. 그러나 농약의 평균잔류농도를 이용하여 계산한 1일추정섭취량에서는 3종 농약 모두 ADI를 넘지않았다(Table 7). 잔류허용치(MRL)을 넘어서는 경우에는 case by case로 평가하는 것이 바람직하므로(22) 잔류허용치를 넘어서 검출된 3종농약에 대해 잔류농도별로 %ADI를 계산하였다(Table 8-9). 파클로부트라졸의 잔류허용치 초과 잔류량과 평균채소섭취량을 이용해 구한 결과 5.8 %ADI, 극단섭취량에서 29.9 %ADI가 최대였고, 디니코나졸의 잔류허용치 초과 잔류량과 평균섭취량을 이용해 구한 결과는 4.2 %ADI, 극단섭취자에서 21.9 %ADI가 최대치를 보였으며 모두 100 %ADI 이하로 나타났다. 그러나 유니코나졸은 잔류허용치 초과 잔류량과 평균섭취량을 이용해 구한 경우 근대 1건이 100.3 %ADI를 보였고, 잔류허용치 초과 잔류량과 극단섭취량을 이용해 구했을 경우에는 겨자채 잔류농도 7.0 mg/kg 이상에서 100 %ADI를 넘었으며 최대 170.1 %ADI, 근대 잔류농도 8.315 mg/kg에서 262.5 %ADI를 보였고 최대 565.2 %ADI를 나타냈으며, 엇갈이배추는 잔류농도 5.814 mg/kg에서 108.5 %ADI를 보였다. 이처럼 잔류농도를 초과한 채소를 섭취한 사람에 대해 구한 %ADI에서는 유니코나졸이 3종 채소 모두에서 100 %ADI를 넘는경우가 발생하였다.

IV. 결론 및 고찰

서울강남지역 대형마트 및 백화점과 국내최대 도매시장인 가락농수산물 도매시장에서 유통되는 쌈채소류에 대해, 2011년 6월부터 12월까지 7개월 동안, 생장조절제로 사용되는 디니코나졸, 파클로부트라졸, 유니코나졸의 잔류농도를 조사한 결과, 56건에서 잔류농약이 검출되었고, 유니코나졸은 검출 42건이 모두 EPA기준을 초과하였으며, 3종 농약의 평균잔류농도를 이용한 위해성평가에서는 위해가능성이 낮았으나, 잔류허용치를 초과한 농도에 대해 위해성평가를 실시한 결과 극단섭취자는 유니코나졸에 의한 위해가능성이 있는 것으로 확인하였다.

모니터링 결과를 살펴보면 3종 농약의 부적합률이 디니코나졸 1.4%(7건/500건), 파클로부트라졸 1.4%(7건/500건), 유니코나졸 8.4%(42건/500건)으로 나타나 서울지역 유통채소류의 부적합률인 2007년 4.6%, 2008년 2.8%, 2009년 2.1%와, 국외의 유통채소 부적합률인 미국 1.6%, EU 2.8%를 비교해볼 때 디니코나졸과 파클로부트라졸의 부적합률은 유사한 것으로 보인다(27). 그러나 유니코나졸의 부적합률은 8.4%로 12건 당 1건이 부적합에 해당하는 높은 수치이다. 이같은 결과는 2011년 당시 유니코나졸이 국내 미등록농약으로 감시가 이루어지지 않은 기간동안 과도하게 사용된 것이 원인이라 보여지며 정부당국의 감시가 중요함을 알 수 있다. 유니코나졸은 2012년 1월에 잔류허용기준이 설정되었고 정부당국의 감시가 시작되었다.

농약별 잔류농도와 채소의 1일섭취량을 토대로 위해성 평가를 실시하였다. 농약별 평균잔류농도를 1일 평균채소섭취량 및 극단섭취량(95 % tile)과 각각 곱하여 1일추정섭취량을 구하고, 이를 ADI와 비교하여 %ADI로 나타내었다. 농약의 평균잔류농도와 평균채소섭취량을 이용하여 구한 디니

코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.027 ~ 0.068, 유니코나졸의 %ADI는 0.215 ~ 2.525로 나타났고, 평균잔류농도와 극단섭취량(95 % tile)을 이용하여 구한 디니코나졸과 파클로부트라졸의 %ADI는 0.152 ~ 0.392, 유니코나졸의 %ADI는 1.102 ~ 14.491 이었다(Table 7). 이는 모두 100 %ADI보다 작은 수치로 만성 독성 위험은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 농약 잔류량이 잔류허용치를 초과한 건에 대해 계산한 결과에서는 유니코나졸이 평균섭취자에서 100.3 %ADI를 보인 경우가 있었고, 극단섭취자에서는 100 %ADI를 넘는 경우가 3종 채소 모두에서 발생하였을 뿐 아니라 근대에서는 최대 565.2 %ADI를 보여 위해가능성이 있어보인다(Table 8-9). 이 같은 결과는 파클로부트라졸이나 디니코나졸에 비해 유니코나졸의 잔류농도가 매우 높고(Figure 8), 근대의 극단섭취량이 많은데서 기인한 것으로 생각된다. 본 연구의 결과를 장 등이 보고한 2007년부터 2009년까지 채소류의 위해성평가 결과인 근대 0.005~0.01 %ADI, 엇갈이배추 0.9~1.8 %ADI, 겨자채 0.0004~0.001 %ADI와 비교하면 상당한 차이를 보인다. 더구나 장 등이 실시한 위해성평가는 검출된 농약 모두를 합산하여 계산한 것이므로 더욱 큰 차이를 보인다고 하겠다(27). 이러한 차이가 나는 이유는 채소류의 잔류농약에 대해 위해성평가를 실시할 때 잔류농약의 평균만을 계산에 이용하고 잔류허용치 이상 검출된 경우를 별도로 계산하지 않았으며, 섭취량 산출시에도 실제로 채소를 섭취하지 않은 사람까지 포함하여 평균섭취량을 산출하는 경우가 많아, 농약의 추정섭취량이 실제 섭취자의 섭취량보다 낮아지기 때문인 것으로 보인다(28-29). 본 연구에서는 잔류허용치 이상으로 검출된 경우와 채소를 실제 섭취한 사람의 평균섭취량을 이용하여 위해성평가를 실시하였으므로, 잔류농약이 검출된 채소를 실제로 섭취한 사람의 위해성을 평가했다고 할 수 있다. 또한 극단섭취자의 섭취량도 이용하였으므로 보다 현실적인 결과가 도출되었으리라 생각한다. 그러나 농약의 검출

물이 2%를 넘지 않으므로 채소섭취자가 지속적으로 잔류농약이 있는 채소를 섭취할 확률은 매우 낮아 보이며 따라서 극단섭취자라 하더라도 계속적으로 농약의 위해성에 노출되었다고 보기는 어렵다. 보건학적 측면에서 볼 때 본 연구는 쌈채소를 실제로 섭취하는 사람의 농약에 의한 위해성을 평가하였고, 그 결과로 특정 농약이 과도하게 사용되지 않는다면 위해성이 낮다는 결론을 얻었다는데 의의가 있다.

그렇다면 100 %ADI를 넘어서 위해가능성이 있는 채소류에 대한 해결책은 없을까? 쌈채소가 속하는 엽채류는 비표면적이 크고 수확주기가 짧아 다른 작물들에 비해 농약이 더 잔류될 수 있을 것이다. 그러나 채소를 일정시간 물에 담가둔 후 흐르는 물에 세척하면 잔류농약은 효과적으로 제거된다(23). 시금치, 근대, 아욱의 잔류농약을 물로 세척할 경우 제거율은 비펜쓰린 58~64%, 프로시미돈 82%, 이미다크로프리트 12~43%, 메타락실 69%, 클로르피리포스 11%로 보고되었고(24), 상추를 흐르는 물로 세척할 경우 제거율은 디메토몰프 68%, 이미다크로프리트 17%, 사이퍼메쓰린 8%로 나타났으며, 물을 받아 세척하는 경우에는 디메토몰프 64%, 이미다크로프리트 17%, 사이퍼메쓰린 7%로 조사되었다. 또한 물을 받아 씻는 것을 2회 이상으로 늘리면 제거율을 2배까지 높일 수 있고, 흐르는 물로 한번 더 세척할 경우 제거율은 더욱 높아질 수 있다(25). 이는 식품의약품안전처의 식품안전정보서비스에서 제시한 일정시간 물에 담가둔 후 흐르는 물에 세척하면 잔류농약은 효과적으로 제거된다는 잔류농약 제거방법과 동일하다(23). 또한 수돗물에 침지후 세척하였을 때 잔류농약의 평균제거율이 43.1%라고 정 등은 보고하고 있다(26). 따라서 채소류를 충분히 세척하여 섭취한다면 위해가능성을 낮출 수 있으며, 특정농약에 대해 2012년 1월부터 시작된 정부당국의 감시가 충분한 효과를 나타내었다면 위해가능성은 더욱 낮아졌을 것으로 생각된다. 또한 본 연구의 후속 연구로 2011년의 성장조

절제 잔류실태와 정부의 감시가 시행된 2012년부터 수년간의 잔류실태를 비교하고 위해성여부를 조사할 필요가 있다고 생각한다.

V. 참고 문헌

1. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries. White paper on the agri-food safety, 2009; 9-10.
2. Lee BH, Kim SY, Cho CH, Chung DK, Chun OK, Kim DO. Estimation of daily per capita intake of total phenolics, total flavonoids, and antioxidant capacities from fruit and vegetable juices in the Korean diet based on the Korea National Health and Nutrition Examination Survey 2008. Korean J Food Sci Technol 2011; 43(4): 475-482.
3. Ministry of Health and Welfare, Korea Health Industry Development Institute. The Third Korea National Health & Nutrition Examination Survey, 2005-Nutrition Survey(III); 2006.
4. Kim HY, Yoon SH, Park HJ, Lee JH, Gwak IS, Moon HS, Song MH, Jang YM, Lee MS, Park JS, Lee KH. Monitoring of residual pesticides in commercial agricultural products in Korea. Korean J Food Sci Technol, 2007; 39(3): 237-245.
5. Lee JK, Woo HD. Current status for management of pesticide maximum residue limits in foods. Food Sci Ind, 2010; 43(2): 2-23.
6. Kim JY, Lee SM, Lee HJ, Chang MI, Kang NS, Kim NS, Kim HJ, Cho YJ, Jeong JY, Kim MK, Rhee GS. Monitoring and Risk Assessment of Pesticide Residues for Circulated Agricultural Commodities in Korea-2013. J Appl Biol Chem, 2014; 57(3): 235-242.
7. Kim OH, Park SK, Ha KT, Choi YH, Seung HJ, Kim SJ, Lee KA, Jang JI, Jo HB, Kim MY. Monitoring and risk assessment of pesticide

- residues in vegetables cultivated from different areas of Korea in 2009. Rep Seoul Metrop Gov Res Inst Public Health Environ 2009; 45: 44-65.
8. Plant growth regulator society of America. Plant growth regulator handbook, 1990; p x vii.
9. Gilbertz DA. Chrysanthemum response to timing of paclobutrazole and uniconazole sprays. HortScience, 1992; 27: 322-323.
10. Hamada M, T Hosoki, Y Maeda. Shoot length control of tree peony(*Paeonia suffruticosa*)with uniconazole and paclobutrazol, 1990; 25: 198-200.
11. 식품의약품안전처. 잔류물질정보. 농약.
<http://www.foodnara.go.kr/residue>
12. Davis TD, GL Steffens, N Sankhla. Trazole plant growth regulators. Hort Rev, 1988; 10: 63-105.
13. Bailey DA, WB Miller. Whole-plant response of Easter lilies to ancymido and uniconazole. J Amer Soc, 1989; 114: 393-396.
14. Ministry of Health and Welfare, Korea Health Industry Development Institute. The 5th Korea National Health & Nutrition Examination Survey, 2011-Nutrition Survey(Ⅱ), 2011. <http://knhanes.cdc.go.kr/>.
15. MFDS. Korea Food Code. Korea Food Industry Association, Munyoungsa, Seoul, Korea, 2011; 10-4-10 - 10-4-12.
16. Lee SM, Papathakis ML, Feng HC, Gray FH, Joyce EC. Multi-Pesticide Residue Method for Fruits and Vegetables. Fresenius' J. Anal. Chem, 1991; 339: 376-383
17. ICH Q2B Quality Guideline. Validation of Analytical Procedures : Methodology, www.ich.org/.

18. Hamilton D, Ambrus A, Dieterle R, Felsot A, Harris C, Petersen B, Racke K, Wong SS, Gonzalez R, Tanaka K. Pesticide residues in food-acute dietary exposure. *Pest. Manag. Sci*, 2004; 60: 311-339.
19. Pieters M, Ossendorp B, Slob W. Probabilistic modeling of dietary intake of substances. The risk management question governs the method. RIVM. Bilthoven(The Netherlands) report No. 320011001, 2005.
20. Korea Research Institute of Standards and Science. Report of 5th Size Korea, 2004.
21. Yoon SH. Rapid analysis of multi-pesticides residues by extracted ion profiling and risk assessment of residual pesticides agricultural products[Ph. D. thesis]. Seoul National University, 2009.
22. Renwick, Andrew G. Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations(NED/NESTI). *Pest management science*, 2002; V58(10): 1073-1082.
23. 식품의약품안전처. 식품안전정보서비스. 유해물질. 농약.
http://www.foodnara.go.kr/foodnara/board.do?boardId=info_H_2&mid=S05_12_02_01
24. Kwon HY, Lee HD, Kim JB, Jin YD, Moon BC, Park BJ, Son KA, Kwon OK, Hong MK. Reduction of Pesticide Residues in Field-Sprayed Leafy Vegetables by Washing and Boiling. *J. Fd Hyg. Safety*, 2009; 24(2): 182-187.
25. Kwon HY, Kim TK, Hong SM, Kim CS, Baeck MY, Kim DH, Son KA. Removal of Pesticide Residues in Field-sprayed Leafy Vegetables by Different Washing Method. *농약과학회지*, 2013; 17(4): 237-243.

26. Chung JS, Kim HY, Kim HJ, Yeom MS, Cho JH, Lee SY.
Monitoring of Pesticide Residues and Risk Assessment in Some Fruits
on the Market in Incheon, Korea. Korean J Environ Agric, 2014; 33(2):
111-120.
27. Jang MR, Moon HK, Kim TR, Yuk DH, Hwang IS, Kim MS, Kim
JH, Chae YZ. Exposure Assessment for Pesticide Residues in
Vegetables using Korea National Health and Nutrition Examination
Survey Data for Seoulites. Korean J Nutr, 2011; 44(5): 443-452.
28. Park BJ, Gil KH, Son KA, Im GJ, Yoon HJ, Park KH, Kim DH,
Ihm YB, Paik MK. Acute and Chronic Exposure Assessment of
Organophosphate Pesticides through the Consumption of Fruit
Vegetables. 농약과학회지, 2014; 18(2): 95-103.
29. Seo YH, Moon KD. Monitoring and risk assessment of pesticide in
school foodservice products in seoul, Korea. Korean J Food Preserv,
2014; 21(1): 69-74.

Table 1. Analytical Conditions of ECD for Diniconazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	DB-1701 (Capillary 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μ m film thicknesses)
Inlet	230 °C, splitless, Total flow 19.5 mL/min, Sepum purge flow 3mL/min, Purge flow to split vent 15 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	150 °C(2 min)→ 10 °C/min up → 240 °C(2 min)→ 15 °C/min → 280 °C(20 min)
Detector	320 °C, N ₂ 60 mL/min
Injection	1 μ L
Column flow	N ₂ 1.5 mL/min

Table 2. Analytical Conditions of NPD for Paclobutrazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	DB-1701 (Capillary 30 m×0.32 mm i.d., 0.25 μm film thicknesses)
Inlet	210 $^{\circ}\text{C}$, splitless, Total flow 19.5 mL/min, Sepum purge flow 3 mL/min, Purge flow to split vent 15 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)→ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ → 200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)→ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ → 260 $^{\circ}\text{C}$ (9 min)
Detector	320 $^{\circ}\text{C}$, H_2 3 mL/min, Air 120 mL/min, N_2 10 mL/min
Injection	1 μL
Column flow	N_2 1.5 mL/min

Table 3. Analytical Conditions of MSD for Diniconazole, Paclobutrazole, Uniconazole.

Parameter	Condition
Column	HP-5MS (Capillary 30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm film thicknesses)
Inlet	230 $^{\circ}\text{C}$, splitless, Total flow 24.7 mL/min, Purge flow to split vent 20.1 mL/min at 0.75 min
Oven temperature	100 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) \rightarrow 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (12 min)
Injection	1 μL
Column flow	He 1.0 mL/min
MSD	Ionization method EI
	Ion source temperature 230 $^{\circ}\text{C}$
	Transfer line temperature 150 $^{\circ}\text{C}$
	Scan range m/z 50~500
	Ionization energy 70 eV
	Scan rate 3.21 scans/s

Table 4. Recoveries of 3 pesticides spiked in mustard green, chard and korean cabbage and limit of quantification(LOQ).

Pesticides (Detector)	Spiking level (mg/L)	Recovery rate(%)			LOQ (mg/L)
		Mustard green	Chard	Korean cabbage	
Diniconazole (ECD)	0.066	106.7 \pm 5.6	108.2 \pm 5.1	100.7 \pm 4.0	0.003
	0.132	97.3 \pm 4.3	100.8 \pm 4.3	108.9 \pm 2.2	
	0.330	105.2 \pm 5.1	91.5 \pm 4.2	103.4 \pm 3.1	
	0.660	106.9 \pm 6.6	88.3 \pm 3.0	104.7 \pm 5.6	
	1.320	105.6 \pm 4.2	99.5 \pm 1.3	94.8 \pm 1.1	
Paclobutrazole (NPD)	0.058	93.1 \pm 2.0	94.0 \pm 8.7	88.9 \pm 7.3	0.008
	0.117	86.6 \pm 4.5	92.6 \pm 3.9	89.7 \pm 1.3	
	0.292	97.6 \pm 4.2	94.6 \pm 3.3	93.7 \pm 1.8	
	0.585	100.9 \pm 3.8	106.9 \pm 3.1	100.0 \pm 2.2	
	1.170	102.8 \pm 0.8	95.4 \pm 4.2	96.4 \pm 2.1	
Uniconazole (ECD)	0.065	108.8 \pm 5.0	90.5 \pm 8.4	101.6 \pm 8.5	0.008
	0.130	101.1 \pm 1.6	100.1 \pm 1.8	108.2 \pm 1.6	
	0.325	99.6 \pm 1.9	102.5 \pm 1.4	105.3 \pm 2.2	
	0.650	102.6 \pm 1.5	98.7 \pm 1.1	104.2 \pm 2.6	
	1.300	97.9 \pm 2.8	103.3 \pm 2.5	108.1 \pm 1.2	
Uniconazole (NPD)	0.065	97.7 \pm 2.5	89.0 \pm 6.0	89.6 \pm 5.8	0.013
	0.130	99.8 \pm 0.8	87.9 \pm 9.4	87.1 \pm 2.7	
	0.325	98.6 \pm 1.6	93.2 \pm 6.7	92.5 \pm 4.3	
	0.650	99.7 \pm 2.2	98.6 \pm 1.9	91.3 \pm 6.9	
	1.300	85.7 \pm 1.5	104.4 \pm 1.2	104.9 \pm 3.1	

Table 5. Pesticides residues of mustard green, chard and korean cabbage & ADI.

Commodity	Average of Detection value(mg/kg) (Detection range)		
	Paclobutrazole	Uniconazole	Diniconazole
Mustard green	0.292 ± 0.222 (0.518 ~ 0.039)	2.671 ± 3.243 (11.810 ~ 0.088)	0.732 ± 0.829 (1.318 ~ 0.145)
Chard	0.261	7.901 ± 7.668 (17.900 ~ 0.273)	0.657 ± 0.145 (0.759 ~ 0.554)
Korean cabbage	1.002	4.655 ± 1.639 (5.814 ~ 3.496)	0.632 ± 0.726 (1.470 ~ 0.241)
ADI ¹⁾ (mg/kg/day)	0.02 ⁴⁾	0.016 ⁴⁾	0.02 ²⁾ 0.02 ³⁾

¹⁾ acceptable daily intake

²⁾ established by Republic of Korea

³⁾ established by Republic of EU

⁴⁾ established by Republic of Japan

Table 6. Information of pesticides.

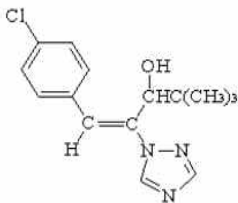
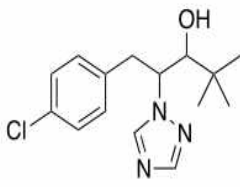
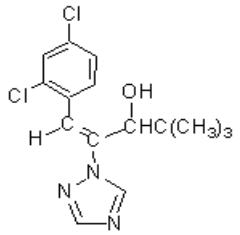
Pesticides	Uniconazole	Paclobutrazol	Diniconazole
Classification	plant growth regulator, fungicide	plant growth regulator, fungicide	plant growth regulator, fungicide
Toxicity	WHO(class3), EPA(class 3) Acute oral LD50 for male rat 2020 Female rat 1790mg/kg ADI 0.016mg/kg b.w./day (Japan)	WHO(class 3),EPA(class4) Acute oral LD50 for male rat 2000 Female rat 1300mg/kg ADI 0.01mg/kg b.w./day (Korea) ADI 0.02mg/kg b.w./day (Japan. EU) Acute RfD 0.1mg/kg b.w (EU)	WHO(class3), EPA(class 3) Acute oral LD50 for male rat 639 Female rat 474mg/kg ADI 0.02mg/kg b.w. /day(Korea, EU) Acute RfD 0.02mg/kg b.w.(Korea, EU)
Formula			
Molecular weight	291.8(C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O)	293.8(C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O)	326.2(C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₃ O)
MRLs	Korea : 0.05 mg/kg EPA : 0.01 mg/kg	Korea : 0.05 mg/kg(fruits), 0.5 mg/kg(apple) Australia : 1.0 mg/kg EU, Japan : 0.5 mg/kg	Korea : 0.05 mg/kg

Table 7. %ADI of average residual pesticides.

Commodity	Pesticides	Daily intake(g) ¹⁾		EDI of pesticides (mg/kg bw/day)		%ADI	
		Average	95 % tile	Average	95 % tile	Average	95 % tile
Chard	Diniconazole			5.381E-06	3.031E-05	0.027	0.152
	Paclobutrazole	56.5	318.3	2.690E-06	1.516E-05	0.027	0.152
	Uniconazole			1.462E-04	8.235E-04	0.914	5.147
Korean cabbage	Diniconazole			6.990E-06	3.585E-05	0.035	0.179
	Paclobutrazole	36.7	188.2	4.660E-06	2.390E-05	0.047	0.239
	Uniconazole			3.437E-05	1.763E-04	0.215	1.102
Mustard green	Diniconazole			6.425E-06	3.688E-05	0.032	0.184
	Paclobutrazole	25.3	145.2	6.827E-06	3.918E-05	0.068	0.392
	Uniconazole			4.040E-04	2.319E-03	2.525	14.491

¹⁾ Daily intake of real consumption

Table 8. %ADI of pesticide over MRLs (for average intake¹⁾).

Commodity	Pesticides					
	Paclobutrazole		Uniconazole		Diniconazole	
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Mustard green	0.518	2.080	11.810	29.642	1.318	2.646
	~	~	~	~		
	0.100	0.400	6.370	15.988	0.145	0.291
			5.040	12.650		
			~	~		
			0.088	0.221		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Chard	0.261	2.341	17.900	100.332	0.759	3.403
			~	~	~	~
			12.550	70.345	0.554	2.484
			8.315	46.607		
			0.469	2.629		
			~	~		
			0.273	1.530		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Korean cabbage	1.002	5.837	5.814	21.168	1.470	4.282
			3.496	12.728	0.241	0.702
					~	~
					0.185	0.539

¹⁾ Daily intake of real consumption

Table 9. %ADI of pesticide over MRLs (for 95 % tile intake¹⁾).

Commodity	Pesticides					
	Paclobutrazole		Uniconazole		Diniconazole	
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Mustard green	0.518	11.940	11.810	170.120	1.318	15.188
	~	~	~	~		
	0.100	2.305	6.370	91.758	0.145	1.671
			5.040	72.600		
			~	~		
			0.088	1.267		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Chard	0.261	13.187	17.900	565.235	0.759	19.174
			~	~	~	~
			12.550	396.296	0.554	13.995
			8.315	262.566		
			0.469	14.810		
			~	~		
			0.273	8.621		
	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI	Detected range	%ADI
Korean cabbage	1.002	29.933	5.814	108.551	1.470	21.967
			3.496	65.273	0.241	3.600
					~	~
					0.185	2.763

¹⁾ Daily intake of real consumption

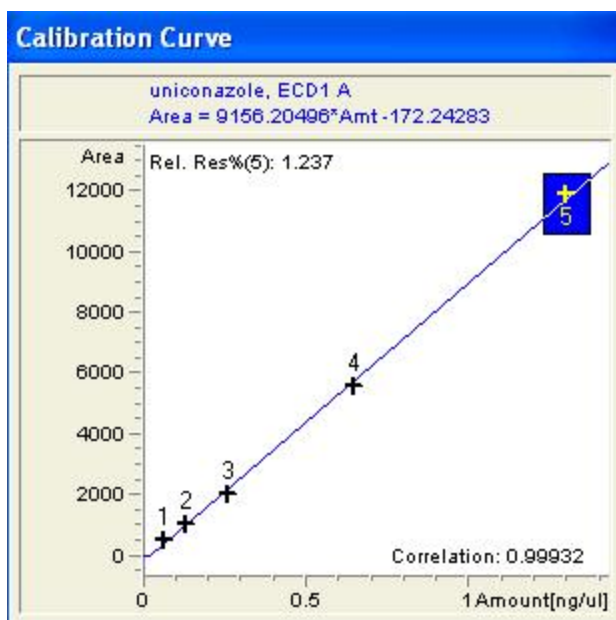


Figure 1. Calibration curve of Diniconazole by ECD.

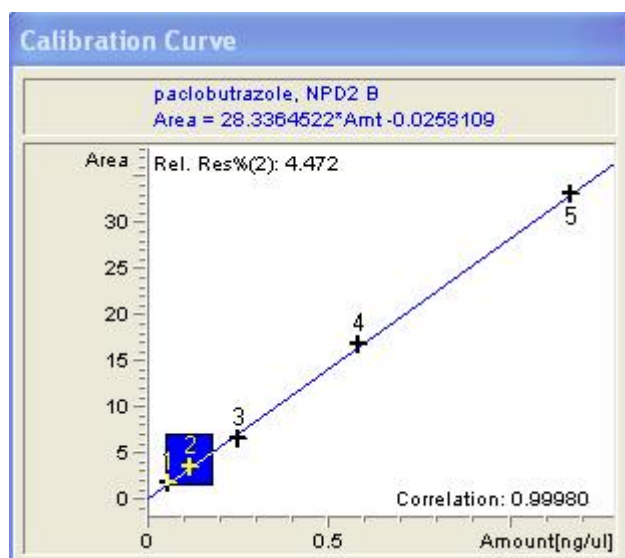


Figure 2. Calibration curve of Paclobutrazole by NPD.

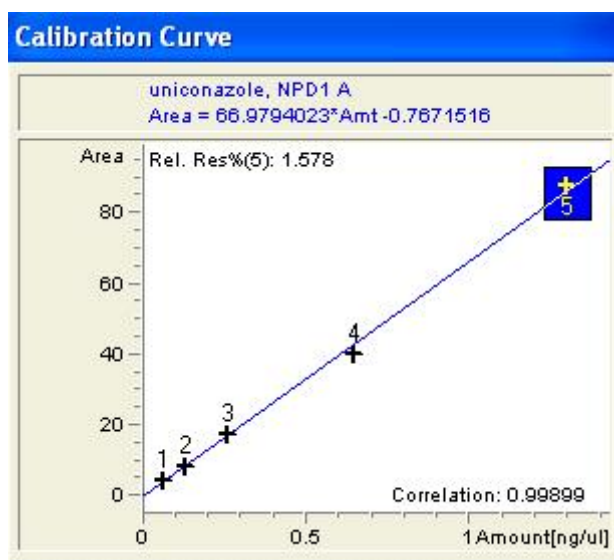


Figure 3. Calibration curve of Uniconazole by NPD.

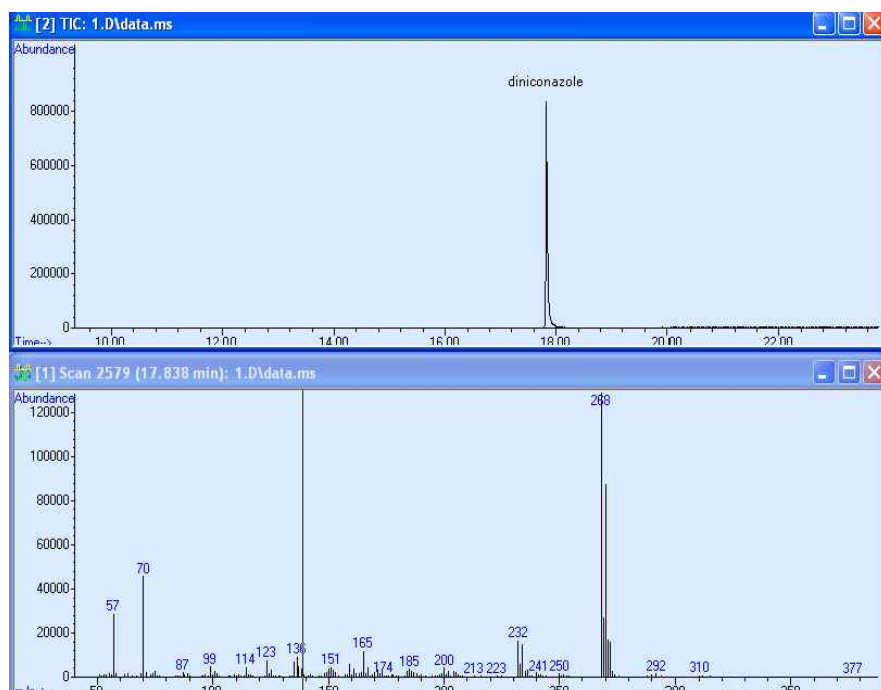


Figure 4. Chromatogram of Diniconazole.

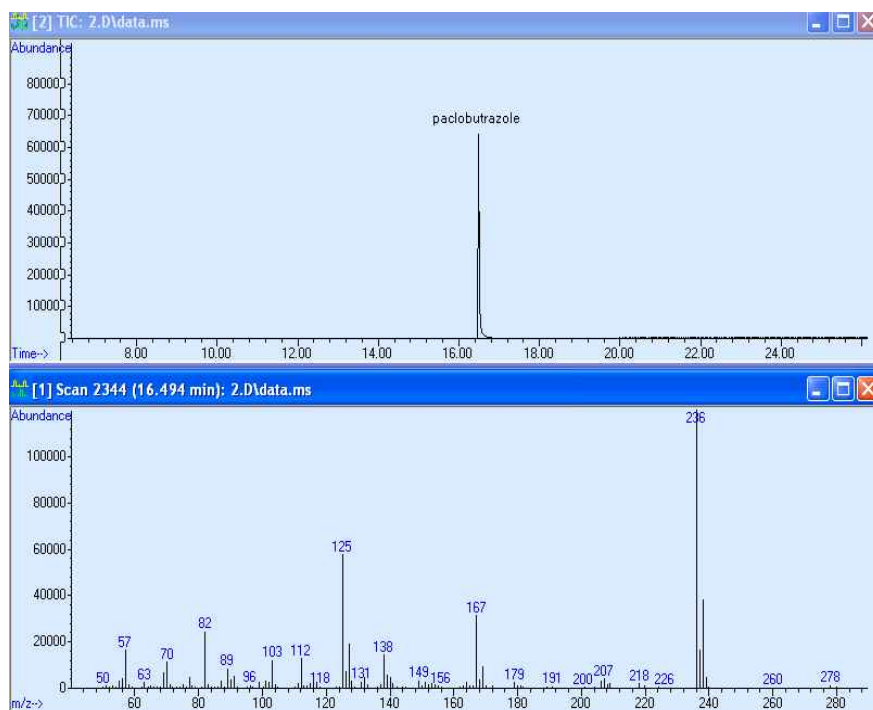


Figure 5. Chromatogram of Paclobutrazole.

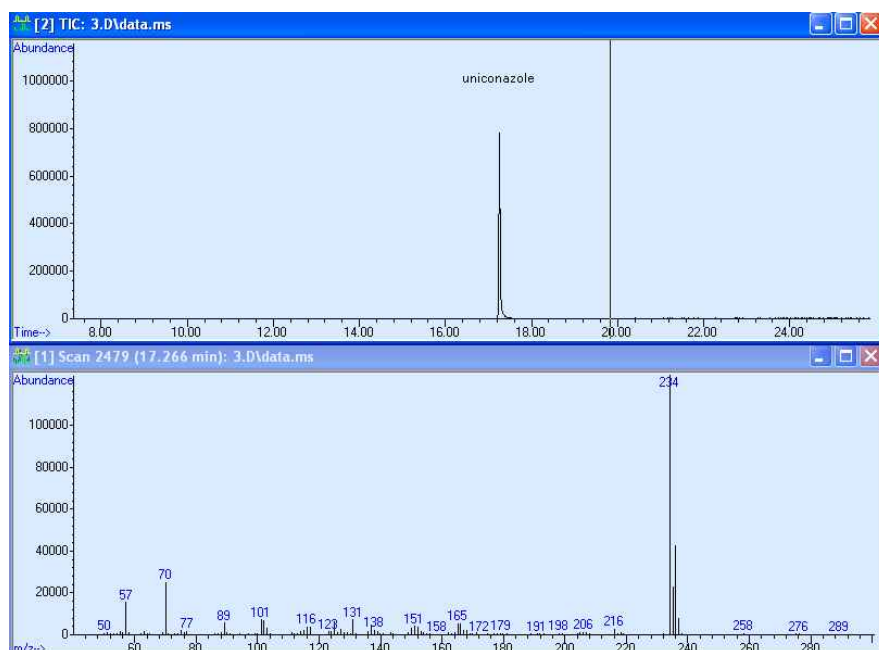


Figure 6. Chromatogram of Uniconazole.

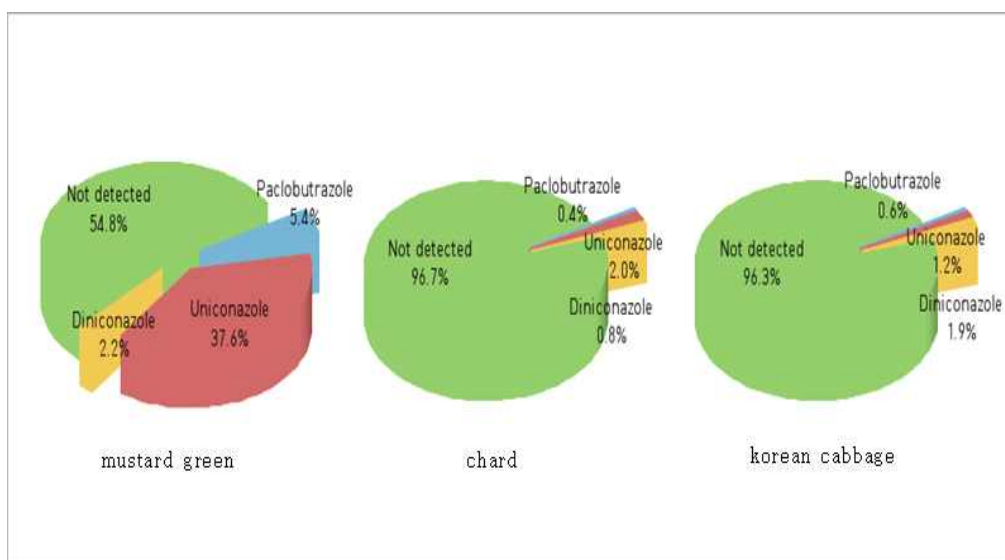


Figure 7. Percentage of detected pesticides in each agricultural products(mustard green, chard, korean cabbage).

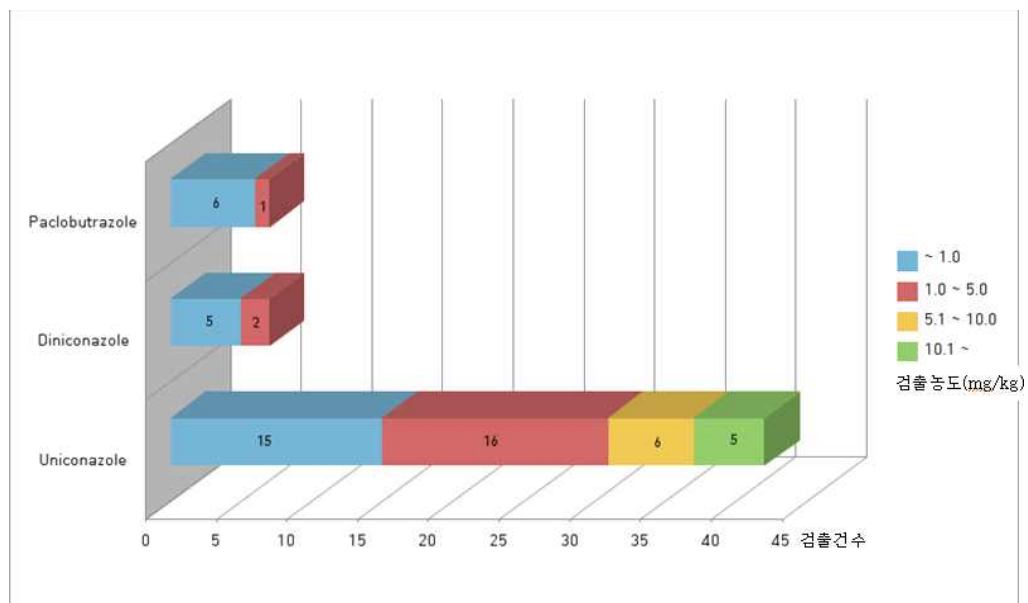


Figure 8. Number of detectable samples for each pesticide.

ABSTRACT

Monitoring and Risk Assessment of Plant growth regulator Residues in Vegetables

Choe Bu Chuhl

Division of Public Health Nutrition

Department of Public Health

The Graduate School of Public Health

Seoul National University

A total of 500 samples were analyzed for three kinds of pesticides(diniconazole, paclobutrazole, uniconazole) residues of three kinds of vegetable commodities collected in Seoul from June 2011 to December 2011. Dietary intakes of vegetables were estimated using food intake data from 2011 Korea National Health and Nutrition examination survey. The limits of quantification(LOQs) of diniconazole, paclobutrazole, uniconazole were 0.003 mg/kg, 0.008 mg/kg, 0.008 ~ 0.013 mg/kg, respectively. The recoveries were 80.0 ~ 110.0 % for diniconazole, paclobutrazole and uniconazole. The simultaneous determination method by using gas chromatography with electron capture detector(GC-ECD), nitrogen phosphorous detector(GC-NPD) and mass spectrometry(GC-MS) was applied. Diniconazole was detected in 7 samples, paclobutrazole in 7 samples and uniconazole in 42 samples out of 500 samples. The contents of diniconazole in vegetables was 0.145 ~ 1.318 mg/kg, that of paclobutrazole was 0.100 ~ 1.002 mg/kg, that of uniconazole was 0.088 ~ 17.9 mg/kg. All uniconazole residues exceeded

MRL(maximum residue level)(0.01 mg/kg) of EPA. The risk assessment for pesticides were expressed as %ADI(acceptable daily intake) of diniconazole (0.02 mg/kg b.w./day), paclobutrazole(0.01 ~ 0.02 mg/kg b.w./day), and uniconazole(0.016 mg/kg b.w./day). The %ADI of person who have average intake was 0.027~0.068 for diniconazole and paclobutrazole and 0.215~2.525 for uniconazole and that of person who have 95 % tile intake was 0.152~0.392 for diniconazole and paclobutrazole and 1.102~14.491 for uniconazole, which were lower than 100 %ADI. But when %ADI was calculated by residue above MRL, some %ADI of uniconazole was higher than 100 ~ 535.2 %ADI. This result means that some residues among those who were exposed above MRL have possibility of hazard.

Key words: Diniconazole, Paclobutrazole, Uniconazole, Vegetables, Pesticides Residues, Plant growth regulator, %ADI

Student Number : 2009-22004